UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

Arbeiten zum Relaxationsverhalten

Band 148 Juli-August 1956 Heft 1–2

Aug 24 '56

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF FRANKFURT/MAIN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Originalarbeiten

From the Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, Wis., (U.S.A.)

Ferry, John D. and Landel, Robert F., Molecular Friction Coefficients in Polymers and their Temperature Dependence (with 1 figure in 3 details and 3 tables) . . 1

Aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig

Becker, G. W. und Oberst, H., Über das dynamisch-elastische Verhalten linearer, vernetzter und gefüllter Kunststoffe (mit 6 Abb. in 22 Einzeldarstellungen) . . . 6

Aus der Meß- und Prüfabteilung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen a. Rh.

Thurn, H. und Wolf, K., Vergleichende dielektrische und Ultraschall-Messungen bei $2 \cdot 10^6$ Hz an Polyvinylestern, Polyacrylestern und Polyvinyläthern (mit 11 Abb. und 5 Tab.) 16

Aus dem Kunststoff-Laboratorium der Hackethal-Draht- und Kabelwerke AG., Hannover

Hartmann, A., Über die Wechselwirkung zwischen Polyvinylchlorid und Weichmachern. 2. Mitteilung (mit 10 Abb. und 1 Tab.) 30

Aus dem Centraal-Laboratorium T.N.O., Delft (Holland)

Heijboer, J., Molekulare Deutung sekundärer Dämpfungsmaxima. Bewegungen von Atomgruppen in Polymethacrylaten im Glaszustand (mit 22 Abb.) 36

From the Central Laboratories T.N.O., Delft (Holland)

Schwarzl, F., Linear Viscoelastic Behaviour of Isotropic Materials I. Transient Measurements (with 5 figures and 2 tables) 47

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Jenckel, Ernst und Herwig, Hans Ulrich, Schwingungsdämpfung und Einfriertemperatur an Mischpolymerisaten, Polymerisatgemischen und Lösungen (mit 13 Abb. und 1 Tab.) 57

Diskussion 66

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

HELLMA
G · M · B · H · Glastechnische Werkstätten MÜLLHEIM (BADEN)

Spezialität **Küvetten** jeder Art, säurebeständig verschmolzen, in höchster Präzision, aus Glas, Spezialgläser und Quarzglas, für Photo- und Spektrophotometrie, sowie verwandte Gebiete

Einbanddecken

für **Kolloid-Zeitschrift** in Ganzleinen mit Präge für die Bände 146 und 147 (jeweils 2 Bände für einen Einband)

sind lieferbar

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

INHALT (Fortsetzung)

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Fribourg (Schweiz)

Betticher, André, Hardung, Victor und Maillard, Jules, Eine elektronische Apparatur zur Messung der dynamischen Elastizität und Viskosität kautschukähnlicher Körper (mit 9 Abb. und 1 Tab.) 66

Aus dem Institut für physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln

Schmid, G., Schneider, Ch. und Henglein, A., Die Veränderung der Polymer-Einheitlichkeit beim Ultraschall-Abbau von Polymethacrylsäuremethylester (mit 5 Abb.) 73

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz (Österreich)

Schurz, Josef, Einige Bemerkungen zur Messung und Darstellung der Strukturviskosität (mit 6 Abb. und 1 Tab.) . . . 76

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Institut für Kolloidforschung der Universität Frankfurt a. M., Bad Homburg v. d. H.

Jäger, R., Die Rolle der Ordnungszustände der Materie bei spezifisch biologischen Vorgängen 82

Aus dem Labor für Hochpolymere der Universität Marburg/Lahn

Müller, F. H. und Huff, Karl, Über die Beeinflussung des dielektrischen Relaxationsspektrums durch Molekülorientierung II (mit 1 Abb.) 83

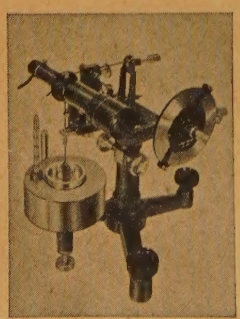
Buchbesprechungen 84

Zur Besprechung eingegangene Bücher . . 91

Referate 91

Berichtigung

Zur Arbeit Thurn-Wolf, Kolloid-Z. **148**, 16 (1956) 126



Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39a

Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89–95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2–3)

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51–54

Angebote erbeten an:

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Band 148 | Juli-August 1956 | Heft 1/2

From the Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, Wis., (U.S.A.)

Molecular Friction Coefficients in Polymers and their Temperature Dependence[1])

By John D. Ferry and Robert F. Landel

With 1 figure in 3 details and 3 tables (Eingegangen am 16. Januar 1956)

Introduction

The shapes of the relaxation and retardation spectra which determine the viscoelastic behavior of polymeric systems have been clarified by the recent theories of Rouse (1) and Bueche (2), together with modifications introduced to account for the effects of chain entanglements (3), (4). The predictions are quite simple for that part of the spectrum which is determined by cooperative motions of the polymer chain backbone, the cooperation being sufficiently long-range to avoid local steric effects or specific influences of side groups but not long-range enough to introduce complications from entanglements, cross-links, or loose ends. In this case, the position of the spectrum on the time scale is fixed by the magnitude of a segmental mobility (1) or friction coefficient (2). The friction coefficient per monomer unit, or the average force required to push a monomer unit of the chain through its surroundings at unit velocity, is thus a very important quantity in characterizing the physical properties of a polymer.

The temperature dependence of the friction coefficient has been reasonably interpreted in terms of the free volume available for configurational rearrangements (5), (6), but its absolute magnitude is not well understood and this is probably the most important defect in the present status of viscoelasticity theory. We now reexamine the temperature dependence and its interpretation, and use the results to calculate the absolute magnitudes of friction coefficients at the glass transition temperature for comparison of different polymer systems. Friction coefficients at higher temperatures are compared also with those for the motion of small molecules within polymers as obtained from diffusion data.

[1]) Part XXIII of a Series on Mechanical Properties of Substances of High Molecular Weight.

Temperature Dependence of the Friction Coefficient

The Rouse and Bueche theories predict that all mechanical relaxation times should depend identically on temperature, being proportional to $a^2\zeta_0/T$, where a^2 is the mean square molecular length per monomer unit [in the terminology of Kuhn (7), bA_m], ζ_0 the monomeric friction coefficient, and T the absolute temperature. It follows that a change in temperature should simply shift the logarithmic time scale of the relaxation spectrum, without altering its shape. Such behavior has in fact been found for many amorphous or primarily amorphous polymer systems (8), even though the observed shapes of the relaxation spectra are not exactly in accord with the theories (see below).

The experimental shift of time scale is usually expressed as the ratio a_T of any relaxation time at temperature T to that at a reference temperature T_s. The temperature dependence of a_T is nearly equal to that of ζ_0, since the factor a^2/T changes relatively slowly with temperature.

For a wide variety of polymer systems, a_T as a function of T is approximately reproduced (5) by the equation

$$\log a_T = -c_1 (T - T_s)/(c_2 + T - T_s) \qquad [1]$$

where $c_1 = 8.86$, $c_2 = 101.6$, and T_s is empirically chosen for each system. As chosen, T_s is found to lie approximately 50° above T_g, the glass transition temperature.

If $T_s - T_g$ were exactly 50° for all systems, a similar equation would hold for T_g as the reference temperature:

$$\log a_T = -c_1' (T - T_g)/(c_2' + T - T_g) \qquad [2]$$

with $c_1' = 17.44$ and $c_2' = 51.6$. By comparison with a semi-empirical equation of Doolittle (9) for the dependence of viscosity on free volume (5), and by consideration of local fluctuations of free volume (6), an equation of identical form can be derived

which specifies c_1' and c_2' in terms of the average fractional free volume at the glass transition temperature, $f_g = 1/2.303\ c_1'$, and the thermal expansion coefficient of this free volume, $\alpha_f = f_g/c_2'$. The approximately universal values of c_1' and c_2' given above would imply $f_g = 0.025$ and $\alpha_f = 4.8 \cdot 10^{-4}$ deg^{-1} for all systems.

While equation [1] was found to fit averaged composite data for many systems quite well, in individual cases better agreement can be obtained by some alteration of the numerical constants (10). The differences are no doubt associated with the fact that $T_s - T_g$ is not exactly 50° and moreover f_g and α_f may vary somewhat from one system to another (11). Accordingly, data for several

Table 1

Analysis of Temperature Dependence of Relaxation Processes

Polymer	T_g	f_g	$\alpha_f \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^4$ $T>T_g$	$T<T_g$	$\Delta\alpha \cdot 10^4$
Polyisobutylene	202	0.031	4.4	5.9	1	5
Polymethyl acrylate	276	0.024	5.3	6.6	2.5	4
Poly-n-butyl methacrylate	295	0.020	1.1	6.2	3.8	2.4
Polyvinyl chloroacetate	296	0.025	6.2	—	—	—
Polyvinyl acetate	301	0.025	5.9	6.9	2.3	5

of 0.025 and $4.8 \cdot 10^{-4}$ deg^{-1}. The only one that is markedly different, however, is the extremely low figure for α_f of poly-*n*-butyl

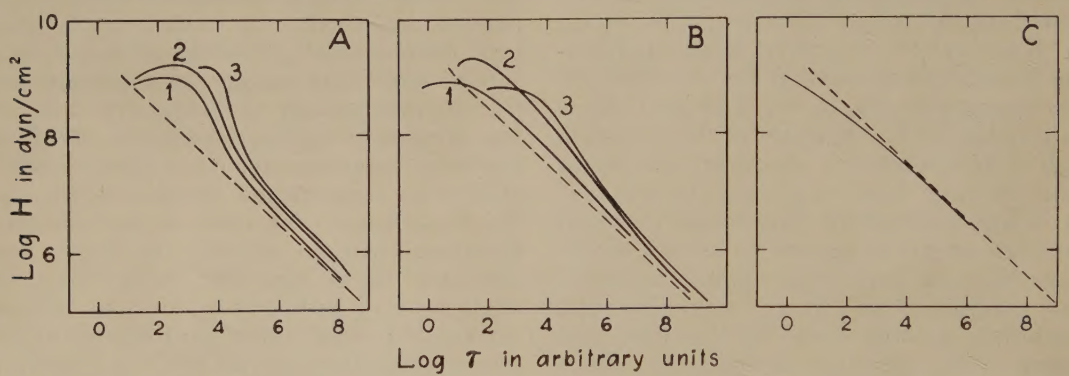


Fig. 1. Shapes of relaxation spectra. A, monosubstituted carbon chains: 1, polymethyl acrylate; 2, polyvinyl acetate; 3, Hevea rubber. B, disubstituted carbon chains: 1, polymethyl methacrylate; 2, polyisobutylene; 3, polybutyl methacrylate. C, cellulose chain: 43% gel of cellulose tributyrate in dimethyl phthalate. Dashed lines give slope predicted by Rouse theory. All positions on the abscissa scale are arbitrary

polymers have now been analyzed separately. Values of a_T were taken from dynamic mechanical measurements on polyisobutylene (12), polymethyl acrylate (10), polyvinyl acetate (13), and polybutyl methacrylate (14); and dielectric dispersion of polymethyl acrylate, polyvinyl acetate, and polyvinyl chloroacetate (15), (16). In each case, following equation [1], plots of $(T - T_s)/\log a_T$ against $T - T_s$ were made so that c_1 and c_2 could be determined from their slopes and intercepts. These constants were then converted to c_1' and c_2' by the formulas (5) $c_1' = c_1 c_2/(c_2 + \delta)$ and $c_2' = c_2 + \delta$, where $\delta = T_g - T_s$. The latter difference was not taken as — 50° but rather the exact value for each polymer. Finally, f_g and α_f were calculated from c_1' and c_2'. The results are summarized in Table 1.

There is in fact some variation of the parameters f_g and α_f for individual systems around the approximate "universal" values

methacrylate. It is too small to be credible as a true expansion coefficient, and reflects an abnormally low temperature dependence of the friction coefficient in this polymer. The deviation is no doubt associated with the long flexible side chain, which also causes other anomalies, as described below.

In an earlier discussion, the expansion coefficient of the free volume α_f was identified with the increase in macroscopic thermal expansion coefficient (α) at T_g, which is given as $\Delta\alpha$ in Table 1, quoted from various sources (5), (17). The individual values of α_f and $\Delta\alpha$ are in fact rather similar, except for poly-*n*-butyl methacrylate.

The magnitude of f_g is considerably smaller than the expansion volume obtained by extrapolating the volume-temperature line below T_g to the absolute zero and subtracting from the volume at T_g. Such extrapolations would give in most cases fractional free volumes ranging from 0.04 to 0.10. In

66 19207
QD549
K92
V.148-149

view of Bueche's derivation (6), f_g is probably more closely related to the fluctuation free volume as defined by Bondi (18). It is of interest that Hirai (19), from a statistical thermodynamic argument, has deduced that f_g should lie between 0.02 and 0.03, in agreement with Table 1.

Magnitude of the Friction Coefficient at T_g

According to the Rouse and Bueche theories, that part of the relaxation spectrum which is dominated by fairly long-range cooperative motions of the chain backbone should be linear on a logarithmic plot with a slope of — 1/2. The same form was predicted by a more phenomenological theory of Blizard (20), and it corresponds to the electrical analogy of an infinite cable, as pointed out by Gross (21).

A comparison of this prediction with experiment is illustrated in Fig. 1, where several experimental spectra are plotted, derived mostly from dynamic measurements (10), (12–14), (22–24). Here $H\,dln\,\tau$ is the contribution to shear modulus associated with relaxation times lying in the range $dln\,\tau$ (25). The experimental curves have been arbitrarily displaced along the log τ axis to facilitate comparison of their shapes, which fall into three groups. That of the cellulose derivative (C) most closely resembles the theory. Those of the disubstituted vinyl derivatives (B) have somewhat steeper slopes. Those of the monosubstituted chains (A) – vinyl derivatives and Hevea rubber – have much steeper slopes near their maxima. But all the curves approach the theoretical slope of — 1/2 near the bottom where $H = 10^6$; here the cooperative motions are evidently sufficiently long-range to conform to the conditions of the theory (26). The friction coefficient ζ_0 may then be calculated by substituting H and τ at this point into the following equation modified from Rouse (8c):

$$\log \zeta_0 = 2 \log H + \log \tau + \log (6/kT) + 2 \log (2 \pi M_0 / a \varrho N_L) \quad [3]$$

where k is Boltzmann's constant, M_0 the monomer molecular weight, ϱ the density, and N_L Loschmidt's number; a, related to the length of a monomer unit, has been defined above, and can be obtained from intrinsic viscosity data in Θ-solvents (27).

Values of log ζ_0 calculated in this way from data reported at various reference temperatures T_0 are summarized in Table 2. Comparison is meaningless, however, without reduction to some sort of corresponding state, and for this purpose each has also been reduced to its own glass transition temperature. The reduction was made by using experimentally determined a_T values to as low a temperature as possible and thence extrapolation with the data of Table 1.

Table 2

Friction Coefficients from Viscoelastic Data
(in dyn-sec/cm)

Polymer	T_0	log ζ_0 at T_0	T_g	log ζ_0 at T_g
Rubber (Hevea)	—	—	200	3.02
Polyisobutylene	298	— 4.35	202	3.97
Polymethyl acrylate	298	0.32	276	6.24
Poly-n-butyl methacrylate	373	— 3.64	295	2.67
Polyvinyl acetate	348	— 3.13	301	5.75

Since these are friction coefficients per monomer unit, they are not strictly comparable in that the size of the monomer unit varies somewhat. However, the range of monomeric molecular volume here is within a factor of 1.4, which is relatively small compared with the differences exhibited. Evidently the magnitude of ζ_0 at T_g tends to increase with the value of T_g itself, even though f_g is approximately the same for most of the polymers (Table 1). This can be qualitatively interpreted by supposing that the force required for translation of a chain segment, free volumes being equal, increases with the magnitude of intermolecular forces, and that T_g itself also reflects the magnitude of intermolecular forces.

There are also marked specific differences. The friction coefficient of rubber is smaller than that of polyisobutylene although their glass transition temperatures are practically the same; the coefficient of polyvinyl acetate is smaller than that of its isomer polymethyl acrylate even though the latter has a lower T_g; and that of poly-n-butyl methacrylate is extremely small. Qualitatively, these deviations are associated with local flexibility. The diminished steric hindrances associated with the absence of hydrogens adjacent to double bonds in rubber are well recognized, and may be contrasted with the considerable steric hindrance of methyl groups in polyisobutylene. The lubricating effect of the flexible side chain in poly-n-butyl methacrylate and similar molecules has been recently discussed by Hoff (28). In polyvinyl acetate, also, the bare oxygen next to the backbone makes the side chain more flexible than in its isomer polymethyl acrylate.

From a slightly different viewpoint, we suggest that, although the average free volume is nearly the same at T_g for all polymers, in some cases the voids appear in just the right places to make configurational changes easy – as in the isoprene unit. In other words, the magnitude of ζ_0 is influenced by the geometrical distribution of the free volume in relation to the contours of atomic groups and hence by the details of molecular packing.

Friction Coefficients for Small Molecules from Diffusion

If the viscous resistance to motion of a polymer segment is determined largely by the opposition of its neighbors and relatively slightly by intrachain articulation – as should certainly be the case in an undiluted polymer – it is of interest to compare friction coefficients of chain monomer units with friction coefficients for motion of small foreign molecules of similar size through the polymer matrix. The necessary information for a small molecule can be obtained from its diffusion coefficient at extremely low concentration. The appropriate relation (29) is

$$\zeta_0 = (kT/D_0)\,(\partial \ln a_s/\partial \ln v_s)_0$$

where D_0 is the diffusion coefficient extrapolated to zero concentration of diluent in the polymer, a_s and v_s are the activity and volume fraction of diluent, and the subscript 0 always denotes extrapolation to zero concentration of diluent. Since a_s/v_s approaches a constant [$= \exp(1 + \chi_1)$, where χ_1 is the usual thermodynamic parameter (30)] as v_s approaches 0, the derivative is simply unity and ζ_0 can be very easily calculated from the diffusion coefficient.

Values of ζ_0 obtained from diffusion measurements by Barrer (31), Long and associates (32), (33) and Zhurkov (34) are given in Table 3. In some cases the small molecules are rather different chemically from the chain units of the polymers, and of course ζ_0 is influenced somewhat by the size and shape of the small molecule. However, in making gross comparisons, the following conclusions may be drawn.

When rubber and polyisobutylene are compared at temperatures approximately equally removed from their respective T_g values, ζ_0 for a foreign molecule is smaller in rubber by a factor of about 200. This reflects the same local mobility evidenced in the comparison of chain unit friction coefficients at T_g in Table 2.

Table 3
Friction Coefficients from Viscoelastic and Diffusion Data

Polymer	Temp.	Diffusing Unit	Molec. Wt.	$\log \zeta_0^*$	Ref.
Rubber (Hevea) ($T_g = -73°$)	30°	n-Butane	58	−6.74	31
		i-Butane	58	−6.56	31
		n-Pentane	72	−6.74	31
Polyisobutylene ($T_g = -71°$)	25°	Chain unit	56	−4.35	*)
		n-Butane	58	−4.46	32
		i-Butane	58	−4.11	32
		n-Pentane	72	−4.42	32
Polymethyl acrylate ($T_g = 3°$)	50°	Chain unit	86	−3.15	*)
		Ethyl alcohol	58	−3.69	34
Polyvinyl acetate ($T_g = 28°$)	40°	Chain unit	86	1.75	*)
		n-Propyl alcohol	60	−1.41	33
		n-Propyl chloride	79	−1.48	33
Polyvinyl acetate ($T_g = 28°$)	70°	Chain unit	86	−2.63	*)
		Ethyl chloride	65	−4.63	34
		Ethyl bromide	109	−4.37	34

*) From Table 2 and the data of Table 1.

The values of ζ_0 for the chain unit and for small molecules of similar size are of the same order of magnitude in polyisobutylene, far above T_g (35). In the other examples, ζ_0 is higher for the chain unit by an amount which increases as T_g is approached, attaining a factor of over 10^3 for polyvinyl acetate at 40° (only 12° above T_g).

These differences may also be tentatively explained in terms of local free volume. The presence of a foreign molecule probably loosens the structure and produces excess free volume in its immediate vicinity, just as does the loose end of a polymer chain (36), (37). Although the total free volume may not be much increased by a small concentration of diluent, such excess volume as there is lies in just the right place to improve the mobility of the foreign molecule. The chain unit of the polymer molecule has no such advantage (except perhaps in natural rubber, as discussed above). In polyvinyl acetate only 12° above T_g, the local free volume in the immediate vicinity of a foreign molecule provides a large increase over the limited average free volume, so that the friction coefficient is far smaller than that of the average chain unit. In polyisobutylene 96° above T_g, however, the average free volume is already great enough so that the advantage of the foreign molecule over the average

chain unit is relatively slight. The other examples lie between these extremes.

The effect of local free volume is also apparent in the temperature dependence of the friction coefficient, as measured for example by the apparent activation energy $[\Delta H_a = R\, d \ln a_T / d(1/T)]$. For polyisobutylene near 25°, ΔH_a values for diffusion of foreign molecules (32) and for viscoelastic motion (12) are closely similar, about 18 kcal. But in polyvinyl acetate at 40°, that for viscoelastic motion is 80 kcal (13), while that for diffusion of *n*-propyl alcohol is only 46 kcal (33). The former reflects the average free volume, while the latter is lowered, we suggest, by the excess local free volume in the immediate vicinity of the foreign molecule (38).

Temperature Dependence of Secondary Elastic Loss Mechanisms

Several investigators (28), (39–42) have called attention to secondary relaxation or loss mechanisms which appear at lower temperatures and shorter times than the primary mechanism (motions of the chain backbone) which has been discussed here. The apparent activation energy calculated over a limited temperature range is generally much smaller for the relaxation processes in such secondary mechanisms (which are attributed to the motions of side groups) than for the primary mechanism.

From the fact the temperature dependence of viscosity and dielectric relaxation has the same form for low molecular weight glass-forming liquids as for polymers (5), being determined primarily by the distance above T_g on the temperature scale, it might be expected that the relaxational motions of small side groups would also follow an equation of the form of [1], with an apparent activation energy increasing sharply with decreasing temperature at low temperatures. There are not enough data at present to test this suggestion; but it is evident that in such a case the effective T_s for side-chain motions would be far lower than for the backbone motions, and would not bear the same relation to the macroscopic glass transition temperature T_g. In a qualitative way, one might speak of an effective glass transition temperature for the side-chain motions, far lower than the macroscopic T_g; this would, again, reflect a local free volume in the immediate vicinity of the side chain considerably in excess of the average free volume of the system.

Acknowledgments

This work was supported in part by the Ordnance Corps, Department of the Army, USA. It was also part of a program of research on the physical structure and properties of cellulose derivatives and other polymers supported by the Allegany Ballistics Laboratory, Cumberland, Maryland, an establishment owned by the United States Navy and operated by the Hercules Powder Company under Contract NOrd 10431. We are indebted to Dr. Malcolm L. Williams and Mr. A. T. Walter for helpful discussion.

Summary

Analysis of the temperature dependence of viscoelastic and dielectric relaxation processes in several individual polymers by the equation of Williams, Landel, and Ferry provides values of the fractional free volume at the glass transition temperature and its thermal expansion coefficient which are rather similar in different systems and of reasonable magnitude, with one exception (poly-*n*-butyl methacrylate). The friction coefficient per monomer unit at T_g, derived from viscoelastic data, varies from 10^3 to 10^6 dyn-sec/cm; it is believed to depend on the magnitude of intermolecular forces as well as the disposition of local free volume in the packing of chain segments, which will be affected by detailed geometry even though the average fractional free volume at T_g is apparently not much affected. The friction coefficient of a foreign molecule of comparable size to a chain monomer unit, derived from diffusion measurements, is similar in magnitude to that of a chain unit for polyisobutylene 96° above T_g; but is very much smaller than that of chain unit for polyvinyl acetate only 12° above T_g. The temperature dependences of these quantities are similarly related. It is suggested that a foreign molecule is provided with local excess free volume which is relatively unimportant when the average free volume is considerable (well above T_g) but greatly reduces the friction coefficient when the average free volume is small (near T_g).

Zusammenfassung

Die Analyse der Temperaturabhängigkeit viskoelastischer und dielektrischer Relaxationsprozesse verschiedener Polymerer mittels der Gleichung von Williams, Landel und Ferry liefert anteilige Werte des freien Volumens bei der Glastransformationstemperatur und Koeffizienten der thermischen Ausdehnung, die für die verschiedenen Systeme ziemlich ähnlich und mit einer Ausnahme (Poly-n-butylmethacrylat) von vernünftiger Größe sind. Der Reibungskoeffizient pro monomere Gruppe für T_g, aus viskoelastischen Daten abgeleitet, variiert von 10^3—10^8 dynsec/cm; er dürfte von der Stärke der zwischenmolekularen Kräfte sowie von der Verteilung des lokalen freien Volumens in der Packung der Kettensegmente abhängen, welche im Detail durch die Geometrie beeinflußt wird, obwohl der mittlere freie Volumenanteil bei T_g anscheinend nicht viel geändert wird. Der Reibungskoeffizient von Fremdmolekülen vergleichbarer Größe mit der monomeren Einheit, aus Diffusionsmessungen, ist von ähnlicher Höhe wie der einer Ketteneinheit von Polyisobutylen 96° über T_g; er ist aber sehr viel kleiner als der einer Ketteneinheit von Polyvinylacetat nur 12° über T_g. Die Temperaturabhängigkeiten dieser Größen verhalten sich ähnlich.

Vermutlich verursacht ein Fremdmolekül zusätzliches lokales freies Volumen, das für das beträchtliche mittlere freie Volumen weit oberhalb T_g verhältnismäßig unwesentlich sind, jedoch den Reibungskoeffizienten bei kleinerem mittlerem freiem Volumen (nahe T_g) stark reduziert.

References

1) Rouse, P. E., Jr., J. Chem. Phys. **21**, 1272 (1953).

2) Bueche, F., J. Chem. Phys. **22**, 603 (1954).

3) Bueche, F., J. Applied Phys. **26**, 738 (1955).

4) Ferry, J. D., R. F. Landel and M. L. Williams, J. Applied Phys. **26**, 359 (1955).

5) Williams, M. L., R. F. Landel and J. D. Ferry, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3701 (1955).

6) Bueche, F., J. Chem. Phys. **24**, 418 (1956).

7) Kuhn, W., and H. Kuhn, Helv. chim. Acta **26**, 1394 (1934).

8) (a) Müller, F. H., Kolloid-Z. **114**, 1 (1949); (b) Andrews, R. D., N. Hofman-Bang, and A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci. **3**, 669 (1948); (c) Ferry, J. D., in H. A. Stuart, „Die Physik der Hochpolymeren", Vol. IV, Chapter VI (Berlin 1956).

9) Doolittle, A. K., J. Applied Phys. **22**, 1471 (1951); **23**, 236 (1952).

10) Williams, M. L. and J. D. Ferry, J. Colloid Sci. **10**, 474 (1955).

11) Fox, T. G. (Private Communication).

12) Ferry, J. D., L. D. Grandine, jr. and E. R. Fitzgerald, J. Applied Phys. **24**, 911 (1953).

13) Williams, M. L., and J. D. Ferry, J. Colloid Sci. **9**, 479 (1954).

14) Child, W. C., jr. and J. D. Ferry, Unpublished measurements.

15) Mead, D. J. and R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2832 (1941); **64**, 2389 (1942).

16) Ferry, J. D., M. L. Williams and E. R. Fitzgerald, J. Phys. Chem. **59**, 403 (1955).

17) Loshaek, S. (Private communication).

18) Bondi, A., J. Phys. Chem. **58**, 929 (1954).

19) Hirai, N., J. Chem. Soc. Japan **75**, 683 (1954).

20) Blizard, R. B., J. Applied Phys. **22**, 730 (1951).

21) Gross, B., Kolloid-Z. **134**, 65 (1953).

22) Zapas, L. J., S. L. Shufler and T. W. DeWitt, J. Polymer Sci. **18**, 245 (1955).

23) McLoughlin, J. R. and A. V. Tobolsky, J. Colloid Sci. **7**, 555 (1952).

24) Landel, R. F. and J. D. Ferry, J. Phys. Chem. **60**, 294 (1956).

25) The function has the symbol Φ in our previous papers, but is here denoted H in conformity with H. A. Stuart, „Die Physik der Hochpolymeren", Vol. IV (Berlin 1956).

26) Similar curves have been given by Becker, G. W., Kolloid-Z. **140**, 1 (1955).

27) Flory, P. J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell, Ithaca, N. Y., 1953.

28) Hoff, E. A. W., D. W. Robinson and A. H. Willbourn, J. Polymer Sci. **18**, 161 (1955).

29) Hutcheon, A. T., R. J. Kokes, J. L. Hoard and F. A. Long, J. Chem. Phys. **20**, 1232 (1952).

30) Reference 27, p. 514.

31) Aitken, A., and R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc. **51**, 116 (1955).

32) Prager, S., E. Bagley and F. A. Long, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1255 (1953).

33) Kokes, R. J. and F. A. Long, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 6142 (1953).

34) Zhurkov, S. N. and G. Ya. Ryskin, Zhur. Tekh. Fiz. **24**, 797 (1954).

35) The chain unit ζ_0 for rubber at 30° is not available because uncertainties in a_T prevent extrapolating the data of Reference 22 in the appropriate region of time scale to such a high temperature.

36) Fox, T. G. and P. J. Flory, J. Applied Phys. **21**, 581 (1950).

37) Below T_g, small foreign molecules may diminish free volume by filling voids in the supercooled structure, as pointed out by Jenckel [Kolloid-Z. **130**, 89 (1953)]. The present discussion is of course confined to temperatures above T_g.

38) The conclusion of Kokes and Long (33) that ΔH_a for diffusion and viscosity were identical, even near T_g, was based on an erroneous extrapolation of viscosity to temperatures below those of measurement. It is now known that ΔH_a increases far faster with decreasing temperature than they assumed (5), (13), (16).

39) Iwayanagi, S. and T. Hideshima, J. Phys. Soc. Japan **8**, 581 (1950).

40) Schmieder, K. and K. Wolf, Kolloid-Z. **134**, 149 (1953).

41) Deutsch, K., E. A. W. Hoff and W. Reddish, J. Polymer Sci. **13**, 565 (1954).

42) Heyboer, J., P. Dekking and A. J. Staverman, Proc. 2nd Intern. Congress Rheology, London, 1954, p. 123.

Aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig

Über das dynamisch-elastische Verhalten linearer, vernetzter und gefüllter Kunststoffe

Von G. W. Becker und H. Oberst

Mit 6 Abbildungen in 22 Einzeldarstellungen (Eingegangen am 19. Januar 1956)

I. Einleitung

Bekanntlich hängen die dynamisch-elastischen Eigenschaften hochpolymerer Stoffe mehr oder weniger stark von der Beanspruchungsfrequenz und der Temperatur ab; insbesondere sind sie wesentlich durch die Lage der Einfrier- oder Übergangstemperatur des betrachteten Stoffes bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Materialien, vorwiegend Kunststoffe, in ihrem elastischen Verhalten bei periodischer (sinusförmiger) Zug-Dehn-Beanspruchung stabförmiger, dünner Proben bei kleinen Amplituden verglichen.

Es ist üblich, den dynamischen Elastizitätsmodul E^* in diesem Falle als komplexe Größe darzustellen:

$$E^* = E' + jE'' = E(1 + j\eta). \qquad [1]$$

Der Realteil E' wird hier kurz als Elastizitätsmodul E bezeichnet; η ist der sogenannte Verlustfaktor, der gleich dem Tangens des Phasenwinkels zwischen Verformung und wirkender Kraft ist.

Unterhalb ihrer Einfriertemperaturen, im „glasig-amorphen" Bereich, verhalten sich alle hochpolymeren Stoffe sehr ähnlich[1]). Ihre elastischen Eigenschaften sind dort durch die Bindungskräfte zwischen benachbarten Atomen gegeben (Energieelastizität); der Elastizitätsmodul E ist praktisch frequenzunabhängig und liegt für alle Stoffe – unvernetzte, vernetzte und gefüllte – in der Umgebung von $5 \cdot 10^{10}$ dyn/cm². Der Verlustfaktor η ist verhältnismäßig klein ($\eta < 0{,}1$).

Oberhalb der Übergangstemperatur werden die Kettensegmente der hochpolymeren Moleküle in zunehmendem Maße frei; ihre volle Beweglichkeit in Mikrobezirken erreichen sie im „kautschukelastischen" Bereich, in dem man bei allen Materialien schon bei verhältnismäßig geringen Deformationskräften große Verformungen beobachtet, die jedoch – insbesondere bei vernetzten Stoffen – weitgehend reversibel sind. Dieses Verhalten ist in einer Anzahl von Arbeiten theoretisch untersucht worden (1). Die Rückstellkräfte beruhen vornehmlich auf dem Bestreben der verknäuelten Kettenmoleküle, nach der Deformation die ursprünglichen Lagen größter Wahrscheinlichkeit (also maximaler Entropie) wieder einzunehmen (Entropieelastizität).

An den kautschukelastischen Bereich schließt sich nach höheren Temperaturen ein Gebiet an, in dem die hochpolymeren Stoffe in zunehmendem Maße plastisches Fließen zeigen und in den flüssigen Zustand übergehen.

Die dynamisch-elastischen Eigenschaften dieser Materialien sind in dem breiten Übergangsgebiet zwischen festem und flüssigem Zustand, das den kautschukelastischen Bereich einschließt, entscheidend durch das Relaxationsverhalten der Platzwechsel ausführenden Molekülkettensegmente mitbestimmt. Der Elastizitätsmodul durchläuft bei gegebener Temperatur mit höher werdender Frequenz ein Dispersionsgebiet, in dem seine Beträge gegebenenfalls um mehrere Zehnerpotenzen anwachsen und in dem der Verlustfaktor Höchstwerte erreicht. Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das Dispersionsgebiet nach höheren Frequenzen. Alle hochpolymeren Stoffe zeigen dabei qualitativ das gleiche Verhalten (2), (3), (4), (5). Oberhalb dieses Gebietes wird der Modul frequenzunabhängig und nimmt Werte von der gleichen Größenordnung wie im eingefrorenen Bereich an. Auch unterhalb des Dispersionsgebietes hängt er nicht von der Frequenz ab; die relaxierenden Mechanismen können hier noch den Wechselbeanspruchungen folgen und sind praktisch in jedem Moment im Gleichgewichtszustand des kautschukelastischen Verhaltens. Die Elastizitätsmoduln der verschiedenen Stoffe haben dabei sehr unterschiedliche Größen, und zwar erstrecken sie sich etwa über den Bereich $10^7 \ldots 10^{10}$ dyn/cm².

In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, daß eine gewisse Aufgliederung dieses Frequenzgebietes des kautschukelastischen Verhaltens nach Größenklassen der Elastizitätsmoduln durch die Einteilung aller Hochpolymeren in lineare, vernetzte und gefüllte Stoffe möglich ist.

Für lineare Materialien liegen die Moduln E im Bereich $10^7 \ldots 10^8$ dyn/cm². Infolge überlagerten plastischen Fließens nehmen sie mit steigender Temperatur langsam ab.

Höhere Werte E erreicht man mit vernetzten Stoffen, bei denen ein ideal-kautschukelastisches Verhalten (Zunahme von E mit der Temperatur) zu beobachten ist. Mit Hilfe der Ergebnisse der bekannten Theorien der Kautschukelastizität wird im folgenden Abschnitt abgeschätzt, daß die Moduln vernetzter Stoffe jedoch eine bestimmte obere Schranke ($E < 10^9$ dyn/cm²) nicht überschreiten können.

Noch höhere Werte des E-Moduls kann man im kautschukelastischen Bereich nur durch Einmischung eines Füllmittels erzielen, dessen Teilchen wie verhältnismäßig harte, in den elastischen Stoff eingelagerte Federn wirken, die dessen Steifheit erhöhen, jedoch die Erscheinung der mechanischen Dispersion des Materials nicht wesentlich beeinflussen (Abschn. III).

Diese Gegebenheiten lassen sich durch Gegenüberstellung von gemessenen Frequenzkurvenscharen der elastischen Kennwerte E und η von Stoffen der drei genannten Gruppen veranschaulichen (Abschn. IV).

Die Gruppeneinteilung aller hochpolymeren Materialien, die in gewissem Maße natürlich überlappend ist, ergänzt die Klassifikation der dynamisch-elastischen Eigenschaften nach der Lage der Einfriertemperaturen, die z. B. Aussagen darüber gestattet, ob man bei einem Stoff bei Zimmertemperatur die hohen Werte des E-Moduls im eingefrorenen Bereich oder die niedrigen im kautschukelastischen Bereich zu erwarten hat. Man ist damit in der Lage, verhältnismäßig weitgehende Voraussagen über das dynamisch-elastische Verhalten eines hochpolymeren Stoffes bei allen Frequenzen zu machen, wenn man nur dessen Einfriertemperatur kennt und weiß, ob er unvernetzt oder vernetzt und ob und wie stark er gefüllt ist.

II. Abschätzungen zum Verhalten linearer und vernetzter Stoffe

Ein ideal-kautschukelastisches Verhalten, bei dem die Reversibilität der Deformationen und die Zunahme des Elastizitätsmoduls mit der Temperatur gefordert wird, ist nur bei vernetzten Materialien zu erwarten. In linearen Hochpolymeren[2]) sind zwischen Atomen verschiedener Kettenmoleküle defini-

[1]) Ein geringes Auftreten kristalliner Bereiche ist dabei belanglos.

[2]) Von Verzweigungsstellen (6) der Kettenmoleküle wird bei dieser Bezeichnung abgesehen.

tionsgemäß keine Valenzbindungen möglich. Infolgedessen zeigen die Stoffe oberhalb ihrer Einfriertemperaturen bei statischer Belastung über große Zeiträume plastisches Fließen. Bei kurzen Beanspruchungszeiten und bei Wechselbelastungen genügend hoher Frequenz erscheint es jedoch zulässig, die zwischen dicht benachbarten Atomen verschiedener Kettenmoleküle wirksamen van der Waalsschen Kräfte als scheinbare Vernetzungen aufzufassen und auch bei linearen Stoffen von einem kautschukelastischen Bereich zu sprechen. Man muß dabei beachten, daß die Lage der scheinbaren Vernetzungspunkte entsprechend der Beweglichkeit der Kettensegmente ständig fluktuiert (7), daß die Zahl dieser Punkte bei steigender Kettenbeweglichkeit, also mit zunehmender Temperatur, abnimmt, und daß die Wirksamkeit der Vernetzung von der Beanspruchungs-(Perioden-)Dauer abhängt. Dementsprechend beobachtet man bei unvernetzten Materialien im kautschukelastischen Bereich eine Abnahme des E-Moduls mit zunehmender Temperatur und einen schwachen Anstieg mit wachsender Frequenz, der jedoch klein gegen den Anstieg auf Grund der mechanischen Dispersion ist (s. dazu die Kurvenbilder im Abschn. IV).

Die experimentell bestimmten Elastizitätsmoduln linearer Hochpolymerer haben im kautschukelastischen Bereich (bei tiefen Frequenzen), wie bereits erwähnt wurde, Werte von der Größenordnung $10^7 \ldots 10^8$ dyn/cm² (5), (8), (9). Man darf annehmen, daß vernetzte Stoffe in diesem Bereich stets höhere E-Werte als die ihnen entsprechenden unvernetzten Stoffe aufweisen.

Für den statischen Elastizitätsmodul E_{stat} vernetzter Materialien im kautschukelastischen Bereich liefern die verschiedenen statistischen Theorien die Beziehung (10), (11), (12), (13), (14):

$$E_{stat} = \gamma \frac{RT\varrho}{M} \cdot \qquad [2]$$

Darin bedeuten R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, ϱ die Dichte und M das Molekulargewicht der Kettenstücke je Vernetzungsstelle; γ ist eine Proportionalitätskonstante, für die man bei den verschiedenen Autoren die Werte $\gamma = 2$; 3 oder 7 findet, wobei der Faktor 3 am häufigsten vorkommt.

Wenn man die Beziehung [2] auf den dynamischen Elastizitätsmodul vernetzter Stoffe bei tiefen Frequenzen unterhalb des Dispersionsgebietes anwendet, kann man aus Meßwerten des E-Moduls eines Materials mit bekanntem Abstand der Vernetzungsstellen auf den oberen Grenzwert E_{gr} bei einer größten Dichte der Vernetzungspunkte schließen. Wenn man annimmt, daß ein Kettenstück je Vernetzungspunkt mindestens zwei Atome in der Hauptkette enthalten muß, gilt die Beziehung[3]):

$$E_{gr} = E_Z \cdot \frac{M_Z}{M_2} = E_Z \cdot \frac{Z}{2}; \qquad [3]$$

darin sind Z die mittlere Zahl der Hauptkettenatome je Vernetzungsstelle, E_Z der zugehörige E-Modul, M_Z das zugehörige Molekulargewicht der Kettenstücke.

Nach Schmieder und Wolf (15) wurden bei einem Polyester die Werte des Schubmoduls $G_{25} = 4{,}77 \cdot 10^7$ dyn/cm² ($Z = 25$) und $G_{45} = 3{,}08 \cdot 10^7$ dyn/cm² ($Z = 45$) bei einer Temperatur von etwa 150° C gemessen. Bei Annahme einer Querkontraktionszahl $\mu = 0{,}5$, die im Falle $Z = 25$ experimentell bestätigt wurde, gilt $E = 3\,G$, und man erhält an Hand von Gleichung [3] aus den beiden obigen Zahlenpaaren für E_{gr} die Werte $1{,}8 \cdot 10^9$ dyn/cm² ($Z = 25$) und $2{,}1 \cdot 10^9$ dyn/cm² ($Z = 45$).

Auf sehr nahe die gleiche Größe von E_{stat} kommt man, wenn man bei anderen bekannten Stoffen annimmt, daß sie nach jedem monomeren Kettenglied vernetzt seien, und nach Gleichung [2] aus der bekannten Dichte ϱ, dem bekannten Molekulargewicht M der Monomeren und einer mittleren Temperatur des kautschukelastischen Bereiches den Modul berechnet, der als günstigstenfalls erreichbarer Höchstwert angenommen werden darf.

Nach diesen Überlegungen erscheint die Annahme begründet, daß mit vernetzten Hochpolymeren im kautschukelastischen Bereich Werte $E \approx 10^9$ dyn/cm² nicht überschritten werden können. Praktisch wird man die Vernetzung nicht so weit, wie angenommen, treiben und diesen Schrankenwert nicht erreichen können. Für maximal mit Schwefel vulkanisierten Kautschuk erhält man $E = 1{,}2 \cdot 10^8$ dyn/cm²; für andere vernetzte Stoffe ergeben sich ähnliche Werte (s. Abschn. IV).

III. Modellbetrachtungen für gefüllte Materialien

Die dynamisch-elastischen Eigenschaften gefüllter hochpolymerer Stoffe mit Teilchen des Füllmittels, die als groß gegen die hochpolymeren Moleküle angenommen werden

[3]) Es entspricht der als Abschätzung gedachten Rechnung, daß die Dichte ϱ als von der Vernetzungsdichte unabhängig angenommen wird.

können, kann man qualitativ in einfacher Weise an Hand von Federmodellen deuten.

Als Muster eines gefüllten Stoffes soll hier ein mit Vermiculit, einem expandierten Glimmer mit mittleren Teilchenabmessungen von etwa 100 μ, gefüllter weichgemachter Kunststoff betrachtet werden, der technisch als spritzbares Entdröhnungsmittel zur Dämpfung der Biegeschwingungen von Blechkonstruktionen benutzt wird (16). Durch passende Wahl des Weichmacher- und des Füllstoffgehaltes wird diese Mischung so eingestellt, daß bei den Gebrauchsfrequenzen um 100 Hz und normaler Temperatur ein Gebiet mechanischer Dispersion und maximaler Absorption durchlaufen wird. Es wurde experimentell bestätigt, daß der Füllstoff das Dispersionsgebiet nicht verschiebt, was dafür spricht, daß seine Körner in den Kunststoff eingebettet sind, ohne dessen chemischen Aufbau zu beeinflussen. Die Wirkung des Füllmaterials kann also rein physikalisch verstanden werden. Der Füllstoffgehalt des Entdröhnungsmittels wird so eingestellt, daß auch dessen Steifheit ein Maximum annimmt. Auf diese Weise wird eine optimale Dämpfung der Blechschwingungen erreicht.

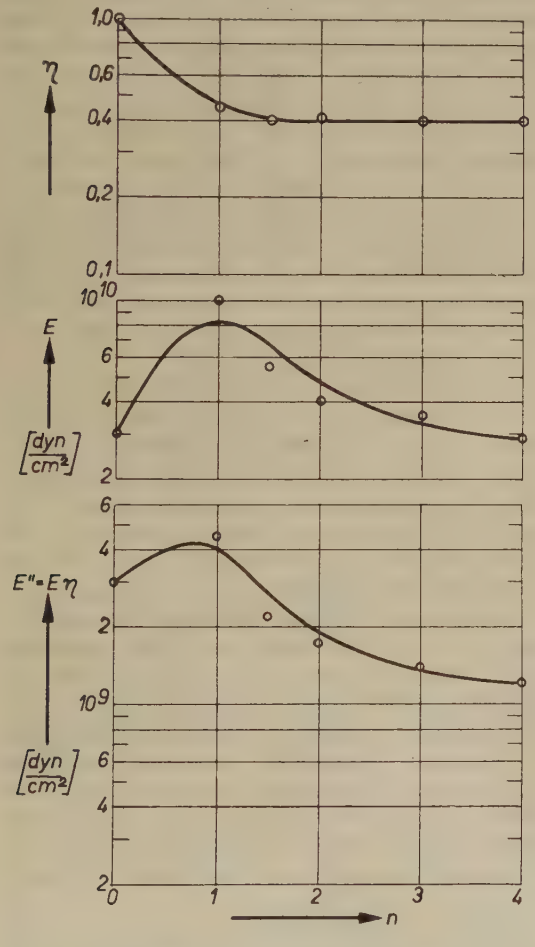


Abb. 1. Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls E, des Verlustfaktors η und des Imaginärteils $E'' = E\eta$ des dynamischen Elastizitätsmoduls eines gefüllten, weichgemachten Kunststoffes vom Füllstoffgehalt bei 20° C und mittleren Frequenzen des Gebietes elastischer Dispersion; n proportional der Menge des anorganischen Füllstoffs (Vermiculit)

Die gemessene Abhängigkeit der elastischen Kennwerte E, η und $E'' = E\eta$ der Mischung von der Füllstoffmenge im Absorptionsmaximum nahe 100 Hz ist in Abb. 1 dargestellt (vgl. Abb. 6 in (16)); n ist dieser Menge (bei konstant bleibender Kunststoffmenge) proportional. Man sieht, daß mit wachsendem Füllstoffgehalt E ein Maximum durchläuft, während η monoton abnimmt; auch $E'' = E\eta$ weist ein schwach angedeutetes Maximum auf und nimmt dann monoton ab.

Es genügt, bei diesen Überlegungen ein stark idealisiertes Modell des gefüllten Stoffes zu betrachten und die Füllteilchen als homogen, gleich groß und z. B. als Kugeln anzunehmen, die gleichmäßig über den Stoff verteilt sind; Abb. 2a veranschaulicht dieses Modell. Jede Partikel kann als Volumenelement eines elastischen Mediums mit dem Elastizitätsmodul E_2 aufgefaßt werden. Sie tritt an die Stelle eines gleich großen Elementes des hochpolymeren Stoffes, dessen dynam. Elastizitätsmodul $E^*_1 = E_1(1 + j\eta_1)$ sei. Das Füllmittel werde als frei von inneren Verlusten angenommen ($\eta_2 = 0$). Bei Deformationen des gefüllten Stoffes wird jedes Element entsprechend seinen elastischen Eigenschaften mehr oder weniger stark verformt; man kann es also als Federelement auffassen. Die Federhärten der Füllstoffteilchen und der entsprechenden „Federn" des hochpolymeren Stoffes verhalten sich zueinander wie E_2 zu E^*_1.

Die hier interessierenden Eigenschaften werden sich näherungsweise durch das in Abb. 2b dargestellte zweidimensionale Federmodell erklären lassen (vgl. (17)). In diesem sind die Volumenelemente des hochpolymeren Stoffes durch eine große Zahl gleicher Federn ersetzt, deren Härte dem dynamischen Elastizitätsmodul E_1^* proportional sein soll, und die Füllstoffteilchen sinngemäß durch steifere Federn gleicher Abmessungen, deren Härte E_2 proportional ist, so daß sich die Steifheiten der beiden Federarten wie E_2 zu E_1^* verhalten. Die Gesamtzahl der

„eingefüllten" harten Federn zur Gesamtzahl aller Federn ist gleich der Verhältniszahl v des Füllstoffvolumens zum Gesamtvolumen im Modell der Abb. 2a zu setzen.

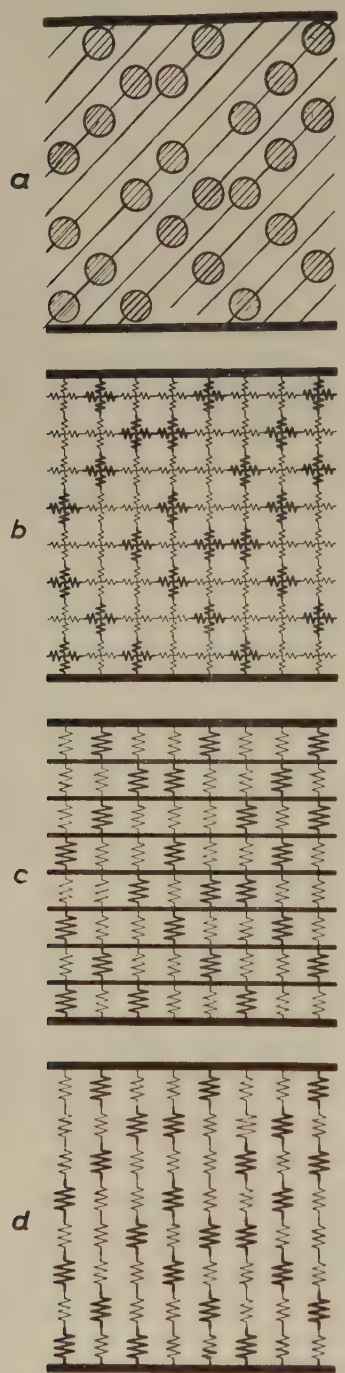


Abb. 2. Modelle des gefüllten Kunststoffs. a) Schematische (idealisierte) Darstellung des Stoffes (Annahme kugelförmiger Füllteilchen). b) Zweidimensionales Federmodell, entsprechend dem Stoffmodell unter a). c) Vereinfachtes (eindimensionales) Federmodell, bezeichnet als Modell I. d) Vereinfachtes (eindimensionales) Federmodell, bezeichnet als Modell II

Es ist hier nicht beabsichtigt, die gemessenen Kurven der Abb. 1 quantitativ zu verstehen, sondern nur, den Verlauf dieser Kurven in den wesentlichen Zügen zu deuten. Dazu genügt es, noch weiter vereinfachte Modelle zu betrachten, die es erlauben, den Verlauf von E^* der Mischung in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt mit minimalem Aufwand an Rechenarbeit abzuschätzen. Zwei solche Modelle sind in Abb. 2c und 2d dargestellt. Sie sind eindimensional, d. h. nur die Dehnung in Längsrichtung der Federn ist in Betracht zu ziehen; ihre Anisotropie ist für die vorliegenden Überlegungen unwesentlich[4]).

Im Modell I der Abb. 2c sind die horizontalen Federlagen durch starre (als trägheitsfrei angenommene) Stege voneinander getrennt; die Beweglichkeit der vertikalen Federketten ist dadurch eingeengt. Den anderen Extremfall stellt das Modell II der Abb. 2d dar. In ihm sind die benachbarten vertikalen Federketten voneinander völlig unabhängig, d. h. in horizontaler Richtung benachbarte Federelemente können sich voneinander unabhängig in vertikaler Richtung verschieben; im gefüllten Kunststoff ist dies nicht der Fall. Seine Dehnbarkeit wird sich in besserer Näherung als durch die Modelle I und II einzeln durch eine geeignete Mischung beider darstellen lassen (s. u.).

Der Abfall der E-Kurve in Abb. 1 mit wachsendem n oberhalb des Maximums rührt daher, daß bei großer Füllstoffmenge nicht mehr alle Körner ringsum vom hochpolymeren „Bindemittel" umgeben sind. Dadurch, daß sich eine gewisse Zahl von Partikeln unmittelbar berühren, wird das gefüllte Material bröckelig, und E nimmt mit wachsendem Füllstoffgehalt ab. Diesem Befund ist in den Modellen durch die Annahme Rechnung getragen worden, daß nur ein bestimmter Prozentsatz der „eingefüllten" harten Federn (Modell I) oder der vertikalen Federketten (Modell II) zur Gesamtsteifheit beiträgt. Es sei w (v) die vom Füllstoffgehalt abhängige Wahrscheinlichkeit, daß Füllfedern bzw. Vertikalketten einen Beitrag zur Steife leisten; dann muß für kleine Füllstoff-

[4]) In den Federmodellen hat jedes Element alle Eigenschaften des betr. ausgedehnten Mediums, d. h. es ist groß gegen die Molekülabmessungen. Es hat also nichts zu tun mit den viel benutzten Maxwell- und Voigtelementen, die zur Veranschaulichung des molekularen Verhaltens dienen. Hier kann also jedes Federelement durch den zugehörigen dynamischen Elastizitätsmodul mit seiner Frequenzabhängigkeit charakterisiert werden.

mengen $w = 1$ angenommen werden, weil mit großer Wahrscheinlichkeit alle Partikeln rings vom Bindemittel umgeben sind; für $v = 1$, d. h. wenn der Füllstoff den hochpolymeren Stoff ganz verdrängt hat, muß $w = 0$ sein.

Man kann versuchen, die Wahrscheinlichkeitsfunktion unter passenden Annahmen statistisch zu berechnen. Hier ist w „experimentell" durch die Forderung ermittelt worden, daß die gemessene E-Kurve nach Abb. 1 auch für die Modelle I und II gültig sein soll (s. u.).

Berechnet man die Gesamtsteifheit der Modelle I und II aus den Federhärten der Einzelfedern in Abhängigkeit von der Verhältniszahl v unter Berücksichtigung der Wahrscheinlichkeit w und setzt man die Steifheit je Querschnitts- und Längeneinheit gleich E^*, so erhält man die folgenden Ausdrücke für die dynamischen Elastizitätsmoduln:

$$E^* = E^*_1 \,[1 + v\,(wE_2/E^*_1 - 1)] \text{ für Modell I,} \qquad [4]$$

$$E^* = \frac{wE^*_1}{1 - v\,(1 - E^*_1/E_2)} \text{ für Modell II.} \qquad [5]$$

Durch Zerlegung dieser komplexen Größen in Real- und Imaginärteil gewinnt man $E = E'$ und E'' und den Verlustfaktor

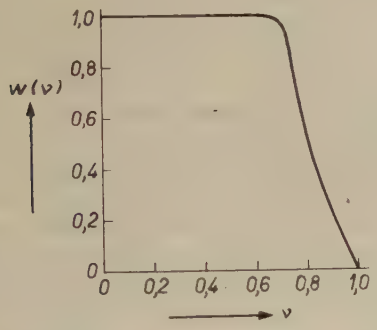


Abb. 3. Wahrscheinlichkeit w, daß die Füllelemente einen Beitrag zur Gesamtsteifheit der Mischung leisten, in Abhängigkeit vom Verhältnis v des Füllstoffvolumens zum Gesamtvolumen; w berechnet an Hand der Modelle I und II und der gemessenen E-Kurve nach Abb. 1

$\eta = E''/E'$. Mit den so bestimmten Funktionen $E(v)$ wurde die Wahrscheinlichkeit $w\,(v)$ aus der E-Kurve der Abb. 1 für beide Modelle berechnet; es ergab sich in beiden Fällen der gleiche Verlauf von w, der in Abb. 3 graphisch dargestellt ist. Dieser Verlauf entspricht den Erwartungen; es ist verständlich, daß der Abfall von w erst bei Mengen des Füllstoffes einsetzt, die größer als die des weichgemachten Kunststoffes sind. Mit der so gefundenen Funktion $w\,(v)$, mit den Werten $E_1 = 3 \cdot 10^9$ dyn/cm², $\eta_1 = 1$ und der zur E-Kurve der Abb. 1 passend gewählten Verhältniszahl $E_2/E_1 = 4{,}4$ wurden aus Gleichung [4] und [5] die Werte E, η und $E'' = E\eta$ für die Modelle I und II berechnet.

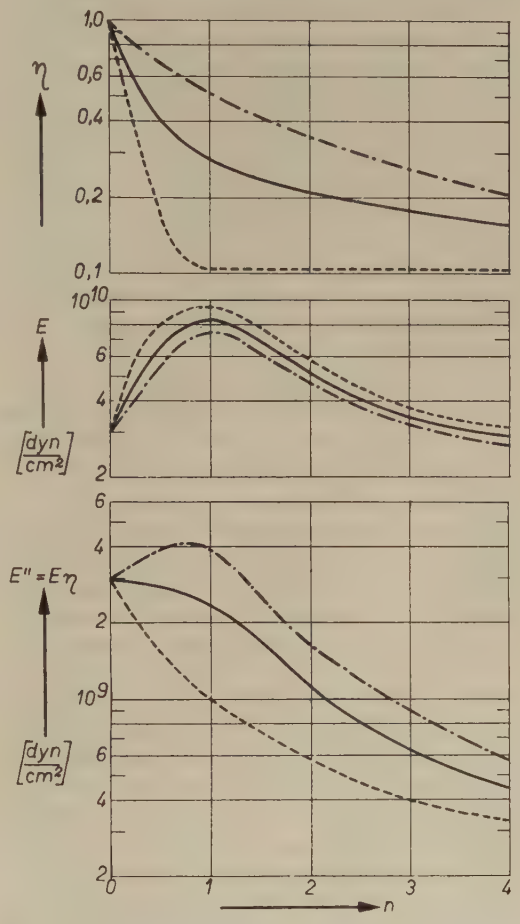


Abb. 4. Abhängigkeit von E, η und $E'' = E\eta$ des gefüllten Kunststoffes vom Füllstoffgehalt; die Kurven entsprechen denen der Abb. 1. – Gestrichelte Kurven berechnet an Hand von Modell I; strichpunktierte Kurven berechnet an Hand von Modell II; ausgezogene Kurven gewonnen durch geometrische Mittelung über entsprechende Werte E^* der anderen Kurven (Mischmodell)

Dabei wurde die Verhältniszahl v als Variable ersetzt durch die der Füllstoffmenge proportionale Zahl n; zwischen beiden besteht die Beziehung:

$$v = \frac{n}{0{,}48 + n} \,. \qquad [6]$$

In den Zahlenwert dieser Gleichung geht das Verhältnis der Dichte des (ungefüllten) Kunststoffes und der mittleren Dichte eines Füllstoffteilchens ein, die durch Messungen

der Dichte der Mischung bei verschiedenen Füllstoffmengen ermittelt wurde.

Als Ergebnis dieser Rechnung zeigt Abb. 4 die Kurven E, η, E'' über n für die beiden Modelle I und II, sowie die durch geometrische Mittelung gewonnenen Kurven für das Mischmodell aus beiden. Man sieht durch Vergleich mit Abb. 1, daß die beiden Einzelmodelle das Verhalten des Entdröhnungsmittels, auch qualitativ, noch nicht in allen Zügen richtig wiedergeben: Modell I liefert für $n > 1$ den konstanten Verlauf von η, versagt jedoch bei der Darstellung des E''-Maximums, während Modell II dieses Maximum richtig wiedergibt, dafür jedoch für $\eta\,(n)$ einen zu stark monoton abfallenden Verlauf liefert. Durch die Mittelung über beide Modelle erhält man eine qualitativ befriedigende Übereinstimmung mit den gemessenen Kurven nach Abb. 1.

Es bleibt noch, die geometrische Mittelwertbildung über die Moduln E^* der Modelle I und II, die zu ihrer Unterscheidung mit E^*_{I} und E^*_{II} bezeichnet seien, zu begründen.

Die beiden Einzelmodelle reichen nicht mehr zur qualitativen Beschreibung des elastischen Verhaltens aus bei großen Unterschieden der Moduln E^*_1 und E_2, also insbesondere nicht bei kautschukelastischen Stoffen mit harter anorganischer Füllung. Es erscheint in diesem Falle physikalisch sinnvoll, sich den gefüllten Stoff aus zwei Gruppen gleichgroßer Volumenelemente aufgebaut zu denken, deren Elastizität durch E^*_{I} und E^*_{II} gegeben ist. Beide Gruppen seien zahlenmäßig gleich stark. Durch geeignete Zusammenfassung von Elementen beider Arten in Parallel- und in Reihenschaltung zu größeren Volumenelementen, wobei auf die Gleichberechtigung beider Gruppen zu achten ist, und schrittweise weitere Durchmischung der neu entstehenden Zellen in gleichbleibender Weise kommt man zu einem Mischmodell, dessen Modul E^* gleich dem geometrischen Mittel aus E^*_{I} und E^*_{II} ist, also

$$E^* = \sqrt{E^*_{\mathrm{I}}\, E^*_{\mathrm{II}}}\,. \qquad [7]$$

Dieses Modell dürfte zur groben Abschätzung der dynamischen Elastizitätsmoduln beliebiger Stoffe mit körniger Füllung ausreichen, wenn man die Moduln E^*_1 und E_2 des Trägermaterials und der Körner und den Füllstoffgehalt kennt; dieser wird im allgemeinen so klein sein, daß $w = 1$ gesetzt werden kann. Die experimentelle Prüfung der Berechtigung dieser Vermutung durch Untersuchungen weiterer gefüllter Materialien wäre erwünscht. Selbstverständlich kann die Vorstellung der in den Trägerstoff eingelagerten „Federn" nicht alle möglichen Eigenschaften des Füllmittels erfassen, und Verfeinerungen des Modells werden gegebenenfalls erforderlich sein.

Es sei noch bemerkt, daß das Füllmaterial nicht notwendig körnig sein muß; im Abschnitt IV wird ein Beispiel gezeigt, in dem besonders aufbereitete Faserstoffe als „harte" Feder die Rolle des Füllstoffes übernommen haben.

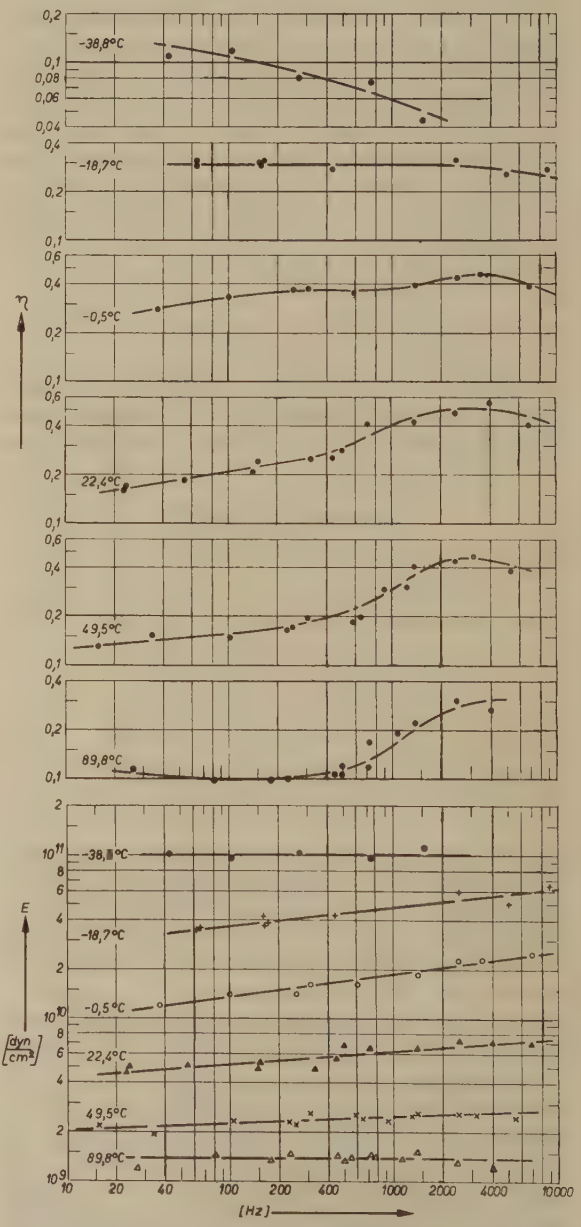


Abb. 5. Bei verschiedenen Temperaturen gemessene Frequenzkurven des Elastizitätsmoduls E und des Verlustfaktors η eines stark gefüllten Kautschuks

IV. Vergleich linearer, vernetzter und gefüllter Hochpolymerer

Die charakteristischen Unterschiede des dynamisch-elastischen Verhaltens der betrachteten drei Stoffgruppen (lineare, vernetzte und gefüllte Stoffe), insbesondere im kautschukelastischen Bereich der Materialien, erkennt man am besten beim unmittelbaren Vergleich der Frequenzkurvenscharen von E und η mit der Temperatur als Parameter.

Diese dynamischen Kennwerte (E und η) wurden für eine Anzahl von Stoffen in Abhängigkeit von der Frequenz im Bereich 10...10000 Hz durch die Untersuchung von Biegewellen auf streifenförmigen Proben mit zwei verschiedenen Meßverfahren bestimmt, die in einer früheren Arbeit bereits beschrieben wurden (5). Die Meßtemperatur wurde im Bereich $-60°...+200°$ C so verändert, daß für jedes Material der glasig-amorphe und der gesamte gummielastische Bereich erfaßt werden konnten.

Als Beispiel zeigt Abb. 5, die einen Eindruck von der erreichten Meßgenauigkeit vermittelt, die an einem stark gefüllten Kautschuk gemessenen Kurvenscharen von E und η; in diesem Fall wurde die Meßtemperatur von etwa $-40°$ C bis etwa $+90°$ C variiert. Die Frequenzkonstanz des E-Moduls bei den beiden Grenztemperaturen zeigt, daß eingefrorener und kautschukelastischer Zustand erfaßt worden sind. Im Zwischenbereich beobachtet man das für alle hochpolymeren Materialien typische Relaxationsverhalten: der E-Modul durchläuft ein Dispersionsgebiet, und der zugehörige Verlustfaktor nimmt maximale Werte an.

Entsprechende Kurvenscharen für alle untersuchten Stoffe sind in Abb. 6 zusammengestellt und nach den drei charakteristischen Gruppen geordnet. Zur besseren Übersicht sind in diesen Kurvenbildern die Meßpunkte fortgelassen worden.

Abb. 6 enthält Meßkurven für drei unvernetzte, drei vernetzte und vier gefüllte Stoffe[5]). Innerhalb dieser Gruppen sind die Kurvenbilder nach der Lage der Einfriertemperaturen der Materialien geordnet. Unabhängig von dieser Einteilung liegen die Elastizitätsmoduln aller Stoffe im glasig-amorphen Bereich, also bei den tiefsten Meßtemperaturen, in der Umgebung von $5 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² (vgl. Einleitung). Die charakteristischen Unterschiede zwischen den verschiedenen Gruppen im kautschukelastischen Bereich fallen ins Auge; sie äußern sich vor allem in den sehr unterschiedlichen Abständen der unteren von den oberen Grenzkurven der Kurvenscharen.

Bei den linearen Polymerisaten – Polyvinylchlorid (a), Polystyrol (b) und Polymethacrylsäuremethylester (c) – beobachtet man mit steigender Temperatur stets abnehmende Werte des E-Moduls, das Dispersionsgebiet verschiebt sich mit der Temperatur zwar nach höheren Frequenzen, doch ist der E-Modul selbst bei den höchsten Meßtemperaturen etwas von der Frequenz abhängig (vgl. Abschn. II). Eine weitere Erhöhung der Temperatur war bei diesen drei Stoffen wegen des hierbei einsetzenden starken plastischen Fließens nicht möglich. Für die kleinsten beobachteten Werte des Elastizitätsmoduls gilt $E < 10^8$ dyn/cm². Die Verlustfaktoren erreichen der großen Dispersionsstufe entsprechend im Maximum Werte $\eta \gtrapprox 1$.

Die vernetzten Produkte – Vulkollan 18 (d), Hartgummi (e) und ein Polyester (f) – zeigen das erwartete Verhalten: Der E-Modul ist im kautschukelastischen Bereich (bei tiefen Frequenzen und hohen Meßtemperaturen) von der Frequenz unabhängig und nimmt mit wachsender Temperatur schwach zu, wie es von den Theorien des kautschukelastischen Zustandes gefordert wird, oder bleibt zumindest konstant. Die kleinsten Werte E liegen bei allen drei Stoffen bei etwa $1{,}3 \cdot 10^8$ dyn/cm², was nach der Abschätzung in Abschnitt II einer Vernetzung von etwa 20 Atomen in der Hauptkette je Vernetzungspunkt entsprechen dürfte; tatsächlich wurde bei diesen Stoffen praktisch die maximale Dichte der Vernetzungspunkte erreicht. Für den Verlustfaktor beobachtet man auch bei den vernetzten Materialien im Maximum Werte, die in der Nähe von $\eta = 1$ liegen.

Bei den gefüllten Materialien der dritten Gruppe – Vulkollan 30 (g), einem Entdröhnungsmittel (h) (bereits im Abschn. III angeführt, vgl. Abb. 1), einem gefüllten Kautschuk (i) und einem Faserstoff mit hochpolymerem Dämpfungsmittel (j) – sei zunächst kurz auf die verschiedenen Arten der Füllstoffe eingegangen.

Das Vulkollan 30 besteht aus den gleichen Einzelkomponenten wie das zum Vernetzungstyp gehörende Vulkollan 18, jedoch wurde das Mengenverhältnis der einzelnen Komponenten zueinander so geändert, daß zusätzlich eine Ausscheidung von Polyure-

[5]) Bereits früher veröffentlicht wurden die Meßkurven der Einzelabbildungen 6a, b, c und f (5).

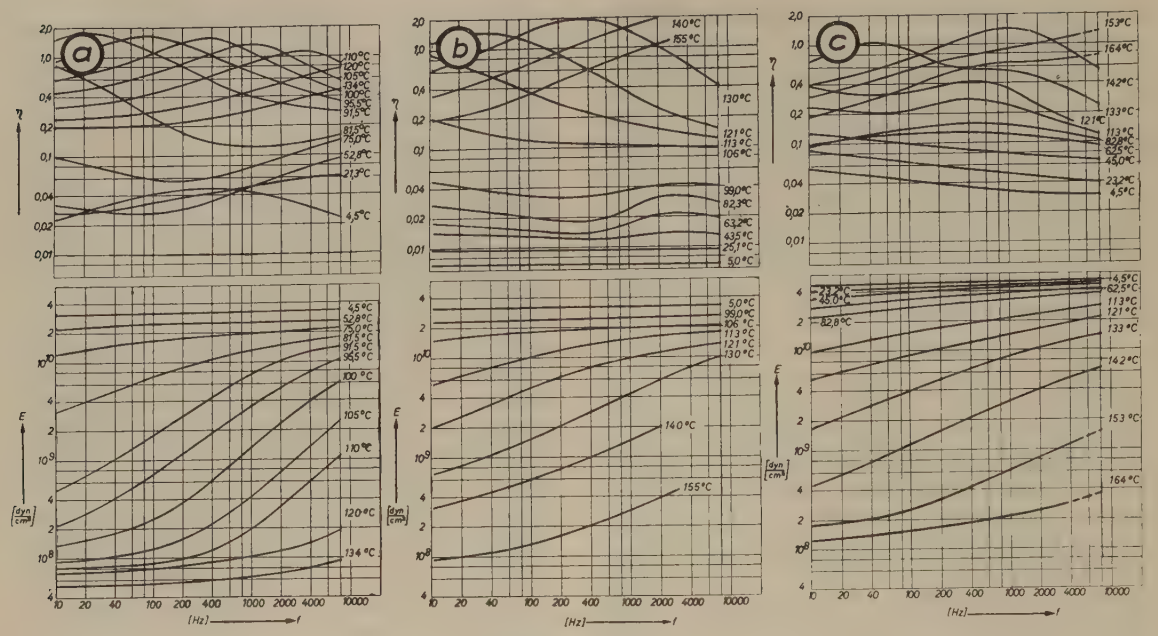
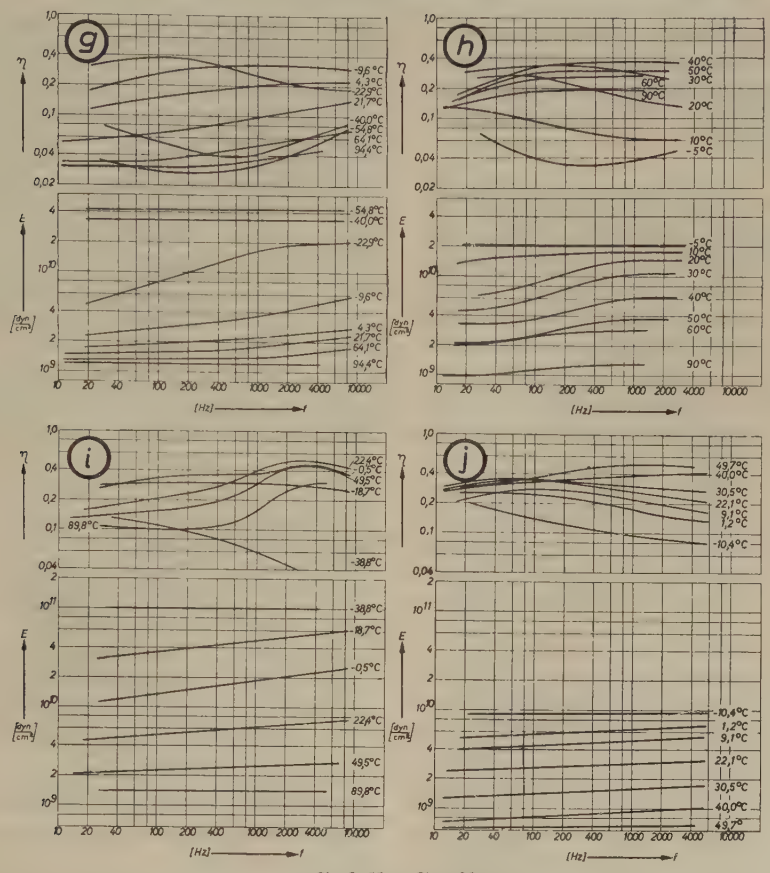


Abb. 6. Bei verschiedenen Temperaturen des eingefrorenen und des viskoelastischen Bereichs verschiedener linearer, vernetzter und gefüllter Stoffe gemessene Frequenzkurven von E und η. – 1. Gruppe, lineare Stoffe: a) Polyvinylchlorid, b) Polystyrol, c) Polymethacrylsäuremethylester. – 2. Gruppe, vernetzte Stoffe: d) Vulkollan 18, e) Hartgummi, f) Polyester

than eintrat, das nun in Form von kleinen Kristalliten von der Größenordnung der Vermiculitkörner des im Abschnitt III als Muster eines gefüllten Stoffes benutzten Entdröhnungsmittels vorliegt. Das Vulkollan 30 enthält also einen organischen Füllstoff, dessen Teilchen tatsächlich nicht „eingefüllt" wurden, sondern in der Mischung selbst entstanden[6]).

[6]) Die Vulkollane 18 und 30, bei denen es sich um Materialien der Härten 80° und 94° Shore A handelt, wurden von den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, zur Verfügung gestellt, denen die Verfasser auch die Angaben über die Mischungen und die Kristallitgrößen verdanken.



Gefüllte Stoffe

Abb. 6. (Fortsetzung) 3. Gruppe, gefüllte Stoffe: g) Vulkollan 30, h) Entdröhnungsmittel (vgl. Abschn. III), i) gefüllter Gummi, j) Faserstoff mit hochpolymerem Dämpfungsmittel

Das Entdröhnungsmittel (*h*)[7]) und der Kautschuk (*i*)[8]) enthalten anorganische Füllstoffe, der erstgenannte Stoff das Vermiculit und der Kautschuk, dessen dynamisch-elastisches Verhalten bereits als Beispiel in Abb. 5 veranschaulicht ist, gemahlene Kieselkreide.

Zur Einbeziehung der Kombination Faserstoff + hochpolymerer Dämpfungsstoff[9]) in die Gruppe der gefüllten Stoffe berechtigt das diesen ähnliche dynamisch-elastische Verhalten; die Rolle des Füllstoffes wird hier, wie bereits erwähnt, von besonderen Faserstoffen übernommen. Dieses Beispiel bestätigt, daß wesentlich für das charakteristische Kurvenscharenbild der gefüllten Materialien die mechanische Dispersion des organischen Stoffes (hier hochmolekularer polymerisierter Kohlenwasserstoffe) und die versteifende Wirkung des Füllmittels sind.

Bei dieser dritten Stoffgruppe liegen die kleinsten Werte des Elastizitätsmoduls in der Umgebung von $E = 10^9$ dyn/cm²; der kleinen Dispersionsstufe entsprechend ist der Anstieg der E-Kurven mit der Frequenz im Dispersionsgebiet verhältnismäßig schwach, und der Verlustfaktor erreicht im Maximum nur Werte in der Nähe von $\eta = 0{,}4$. Die vier Stoffe der Gruppe verhalten sich ähnlich, doch ist zu beachten, daß bei schwach gefüllten Materialien natürlich auch niedrigere E-Werte (nahe denen des ungefüllten Stoffes) möglich sind.

Zum Schluß sei noch vermerkt, daß auch der Vergleich der beiden Vulkollane den früheren Befund (vgl. Abschn. III) bestätigt, daß die Lage des Dispersionsgebietes durch die Füllung nicht verschoben wird; der stärkste Dispersionsanstieg von E tritt im Frequenzbereich der Messungen bei beiden Stoffen bei der gleichen Temperatur auf.

[7]) Meßprobe hergestellt von der Fa. Dr. A. Stankiewicz, Celle.

[8]) Mischung der Continental Gummi-Werke A.G., Hannover.

[9]) Die Meßproben wurden der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) von der Fa. Schmitt & Ziegler, Chemische Fabrik, Darmstadt, zur Verfügung gestellt; sie stammen aus der Produktion dieser Firma.

Auf die Diskussion von Sekundärerscheinungen, wie z. B. den zu Nebendispersionsgebieten gehörenden Nebenmaxima in den η-Kurven einiger Stoffe in Abb. 6, soll hier verzichtet werden.

Die Verfasser der vorliegenden Arbeit sind den Firmen Continental-Gummi-Werke AG, Hannover, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, Schmitt & Ziegler, Chemische Fabrik, Darmstadt, und Dr. A. Stankiewicz GmbH, Celle, zu Dank verpflichtet für die Genehmigung, die mit den von diesen Firmen hergestellten Meßproben erzielten Ergebnisse zu veröffentlichen. Zu danken haben sie ferner den Herren Dr. Kallert und Dr. Paffrath (Farbenfabriken Bayer) und Dipl.-Phys. Hampe (Continental-Gummi-Werke) für anregende Diskussionen und den technischen Assistentinnen Fräulein M. L. Angelroth und Frau R. Schmitt für ihre Mitwirkung bei den Messungen und deren Auswertung.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß man das dynamisch-elastische Verhalten eines hochpolymeren Stoffes bei allen Frequenzen verhältnismäßig weitgehend vorabschätzen kann, wenn man dessen Einfriertemperatur, den Vernetzungsgrad und gegebenenfalls den Füllstoffgehalt kennt.

Unterhalb der Einfriertemperatur verhalten sich alle hochpolymeren Materialien ähnlich; ihre Elastizitätsmoduln sind im wesentlichen von der Frequenz unabhängig und liegen in der Nähe von $5 \cdot 10^{10}$ dyn/cm². In dem breiten Übergangsgebiet vom festen zum flüssigen Zustand oberhalb der Einfriertemperatur zeigen die Stoffe die auf der Relaxation der Molekülkettensegmente beruhende bekannte Erscheinung der elastischen Dispersion.

Charakteristische Unterschiede weisen die Materialien im Temperaturgebiet der sogenannten Kautschukelastizität auf, das ein bestimmtes Temperaturintervall im oberen Teil des breiten Übergangsgebietes überdeckt. Im kautschukelastischen Bereich hat der Elastizitätsmodul E bei tiefen Frequenzen unterhalb des Dispersionsgebietes angenähert frequenzunabhängige Werte; ihre Größe hängt davon ab, ob der betreffende Stoff unvernetzt oder vernetzt ist und wie stark er gegebenenfalls gefüllt ist. Die beobachteten E-Werte linearer Hochpolymerer liegen im Bereich $10^7 \ldots 10^8$ dyn/cm². Höhere Beträge erreicht man mit vernetzten Stoffen, doch wird abgeschätzt, daß deren Moduln nur kleiner als 10^9 dyn/cm² sein können. Diese Schranke wird mit genügend stark gefüllten Stoffen überschritten. An Hand von Modellen wird gezeigt, daß die Füllstoffteilchen wie in die organischen Stoffe eingebettete harte Federnwirken.

Das Maximum des Verlustfaktors η im Dispersionsgebiet ist bei den ungefüllten Materialien nahe gleich 1, bei den gefüllten werden ganz so hohe Werte nicht erreicht.

Die Gegebenheiten werden mit Hilfe von Frequenzkurvenscharen von E und η veranschaulicht, die für eine Reihe hochpolymerer Stoffe gemessen wurden.

Schrifttum

1) Treloar, L. R. G., The Physics of Rubber Elasticity (London 1949); s. dort weiteres Schrifttum.
2) Müller, F. H., Kolloid-Z. **120**, 119 (1951).
3) Wolf, K., Kunststoffe **41**, 89 (1951).
4) Fitzgerald, E. R. und J. D. Ferry, J. Colloid Sci. **8**, 1 (1953).
5) Becker, G. W., Kolloid-Z. **140**, 1 (1955).
6) Leuchs, O., Kunststoffe **45**, 323 (1955).
7) Müller, F. H. und Chr. Schmelzer, Ergebn. exakt. Naturw. **25**, 359 (Berlin 1951); Müller, F. H., Phys. Blätter **9**, 154 u. 199 (1953).
8) Nolle, A. W., J. Polym. Sci. **5**, 1 (1950).
9) Tobolsky, A. V., J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3786 (1952).
10) Auluck, F. C. und D. S. Kothari, J. Chem. Phys. **11**, 387 (1943).
11) Flory, P. J. und J. Rehner, J. Chem. Phys. **11**, 512 (1943).
12) Wall, F. T., J. Chem. Phys. **11**, 527 (1943).
13) Kuhn, W. und F. Grün, J. Polym. Sci. **1**, 183 (1946).
14) James, H. M. und E. Guth, J. Polym. Sci. **4**, 153 (1949).
15) Schmieder, K. und K. Wolf, Kolloid-Z. **134**, 149 (1953).
16) Oberst, H., G. W. Becker, unter Mitwirkung von K. Frankenfeld, Acustica **4**, Beiheft 1, 433 (1954).
17) Mandel, H., Acustica **4**, 333 (1954).

Aus der Meß- und Prüfabteilung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen a. Rh.

Vergleichende dielektrische und Ultraschall-Messungen bei $2 \cdot 10^6$ Hz an Polyvinylestern, Polyacrylestern und Polyvinyläthern

Von H. Thurn und K. Wolf

Mit 11 Abbildungen und 5 Tabellen

(Eingegangen am 23. Januar 1956)

Ziel der Untersuchungen

Es ist bekannt, daß bei amorphen hochpolymeren Stoffen die Temperaturkurven der dielektrischen Verluste einerseits und diejenigen der mechanischen Schwingungsdämpfung bzw. der Schall- oder Ultraschallabsorption (zusammengefaßt als mechanische Verluste bezeichnet) andererseits einander sehr ähnlich sind. Beide Kurvenarten weisen Maxima auf, von denen in der Regel das größte, bzw. das bei höchsten Temperaturen gelegene, mit dem „Erweichen" der Substanz in Zusammenhang steht. Wir werden es im folgenden als „Hauptmaximum" bezeichnen. Vergleicht man die veröffentlichten dielektrischen und mechanischen Verlustkurven, so fallen vor allem zwei Züge besonders auf.

Das dielektrische Hauptmaximum tritt bei der gleichen Substanz in der Regel etwa bei der gleichen Temperatur auf wie das mechanische, wenn man Messungen etwa gleicher Frequenz miteinander vergleicht. Über derartige Beobachtungen wurde bereits mehrfach berichtet, z. B. von Roelig und Heidemann (1), von Nielsen, Buchdahl und Lerreault (2), von Heyboer, Dekking und Stavermann (3), von Telfair (4), von Deutsch, Hoff und Reddish (20), von Iwayanagi (5) oder von K. Wolf (6). Außerdem verschieben sich diese Maxima zu anderen Temperaturen, wenn man die chemische Konstitution oder bei echten Lösungen das Komponentenverhältnis ändert. Hierüber liegen ausführliche Untersuchungen vor, z. B. von Hoff, Robinson und Willbourn (7), von F. H. Müller (8), von F. Würstlin (9) und von K. Schmieder und K. Wolf (10). Es treten jedoch, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, in bestimmten Fällen auch bei gleicher Frequenz gewisse Unterschiede in der Temperaturlage der Maxima zwischen den elektrischen und den mechanischen Versuchen auf[1]).

Als zweites fällt auf, daß die Maxima teils breit und ausgedehnt, teils schmal und scharf über der Temperaturskala liegen. Wir wollen die Halbwertsbreite eines Maximums als angenähertes Maß für seine Verteilung über die Temperatur betrachten, wenn auch die Maxima häufig von einer symmetrischen Lage um ihren Scheitelwert abweichen (11). Die mechanischen Hauptmaxima weisen meist eine andere Halbwertsbreite auf als diejenigen der dielektrischen Verluste, und zwar findet man in den meisten Fällen mechanisch eine kleinere Halbwertsbreite als elektrisch. Außerdem scheint die Halbwertsbreite ebenso wie der ganze Kurvenverlauf innerhalb eines solchen Maximums noch in irgendeiner Weise mit der Struktur des hochmolekularen Stoffes verknüpft zu sein.

Es soll in dieser Arbeit der Versuch gemacht werden, an Hand von Messungen, die als Funktion der Temperatur elektrisch und mechanisch bei der gleichen Frequenz an geeigneten Stoffreihen durchgeführt wurden, Vorstellungen darüber zu entwickeln, welche physikalische Bedeutung solchen unterschiedlichen Temperaturlagen und Halbwertsbreiten zukommt und welche Zusammenhänge zwischen ihnen und der Struktur der untersuchten Hochpolymeren bestehen.

[1]) Nach Niederschrift dieser Arbeit wurde uns bekannt, daß Y. Maeda, J. Polym. Sci. **18**, 87 (1955), an weichgemachtem PVC eine entsprechende Temperaturdifferenz in der Lage des mechanischen und elektrischen Verlustmaximums beobachtet hat. Bei ihm lag das mechanische Maximum 40–50° tiefer als das elektrische.

Die untersuchten Substanzen

Drei für solche Untersuchungen geeignete Substanzreihen sind z. B. die Polyvinylester (PVE), die Polyacrylsäureester (PAE) und die Polyvinyläther (PVÄ), also in der ersten Stoffreihe etwa PV-Acetat und PV-Propionat, in der zweiten Stoffreihe PA-Methylester, PA-Äthylester und PA-n-Butylester und in der dritten Stoffreihe PV-Methyläther, PV-Äthyläther, PV-n-Propyläther, PV-n-Butyläther und PV-iso-Butyläther. Innerhalb der drei Reihen unterscheiden sich die Substanzen (mit Ausnahme des PV-iso-Butyläthers) nur durch die Länge der Seitengruppen.

Die Unterschiede zwischen den Reihen bestehen in der ersten und zweiten Reihe in einer Umkehrung der Lage der Estergruppen in ihrer Stellung zur Hauptkette. Das bedeutet im wesentlichen, daß der durch die Atomanordnung in der Estergruppe verursachte Dipol bei beiden Reihen in verschiedener Lage zur Hauptkette angeordnet ist, und die Beweglichkeit der Dipole in beiden Reihen verschieden ist. Dabei muß z. B. das PV-Acetat mit dem PA-Methylester und das PV-Propionat mit dem PA-Äthylester verglichen werden. Die dritte Reihe der Polyvinyläther unterscheidet sich von den beiden anderen Reihen durch das Fehlen der Carbonyl-Gruppe. Das bedeutet, daß die PV-Äther ein geringeres Dipolmoment besitzen als die Stoffe der beiden anderen Reihen. Dabei sind die Dipole verhältnismäßig beweglich angeordnet.

Trotz dieses sehr ähnlichen Aufbaues weisen die mechanischen und die dielektrischen Eigenschaften dieser Stoffe bemerkenswerte Unterschiede auf. K. Schmieder und K. Wolf (10) haben z. B. die Temperaturlage des Erweichungsbereiches, charakterisiert durch die Temperatur T_{max} des maximalen Wertes der mechanischen Schwingungsdämpfung mit freien Torsionsschwingungen bei Frequenzen um 1,5 Hz, ermittelt und fanden die in Tab. 1 angegebenen Werte. Etwa vergleichbare dielektrische Messungen wurden bei 50 Hz von F. Würstlin[2]) durchgeführt und haben ähnliche Unterschiede in der Temperaturlage des Verlustfaktormaximums ergeben. Bei den dieser Arbeit zugrunde liegenden Messungen wurde durch Zusatzmessungen geprüft, ob die untersuchten Größen noch eine Abhängigkeit vom Molekular-

[2]) Herrn Dr. F. Würstlin danken wir für die Mitteilung der teilweise unveröffentlichten Werte und die bereitwillige Durchführung zusätzlicher Messungen.

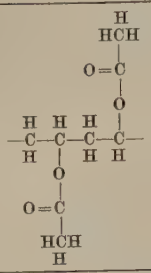
Tabelle 1

Konstitutionsformeln der untersuchten Hochpolymeren und Temperaturlage des Maximums der mechanischen Schwingungsdämpfung T_{max}^{mech} bei etwa 1,5 Hz nach K. Schmieder und K. Wolf (10) und des Maximums der dielektrischen Verluste T_{max}^{diel} bei 50 Hz nach F. Würstlin

PV-acetat

$T_{max}^{mech} = +33°\,C$

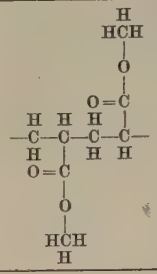
$T_{max}^{diel} = +54°\,C$



PA-methylester

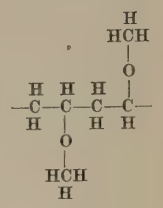
$T_{max}^{mech} = +25°\,C$

$T_{max}^{diel} = +24°\,C$



PV-methyläther

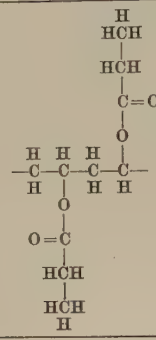
$T_{max}^{mech} = -10°\,C$



PV-propionat

$T_{max}^{mech} = +12°\,C$

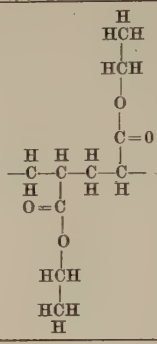
$T_{max}^{diel} = +23°\,C$



PA-äthylester

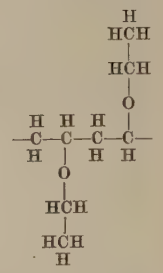
$T_{max}^{mech} = -5°\,C$

$T_{max}^{diel} = -2°\,C$



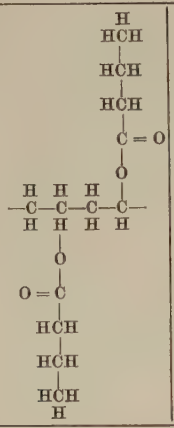
PV-äthyläther

$T_{max}^{mech} = -17°\,C$



PV-Butyrat

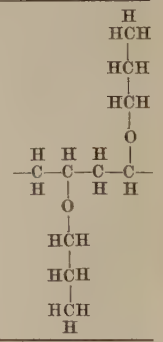
$T_{max}^{mech} = +4°\,C$



PV-n-propyläther

$T_{max}^{mech} = -27°\,C$

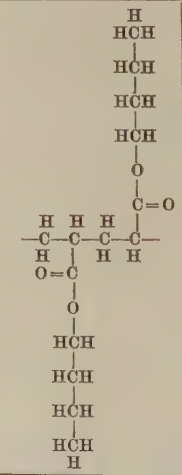
$T_{max}^{diel} = -22°\,C$



PA-n-butylester

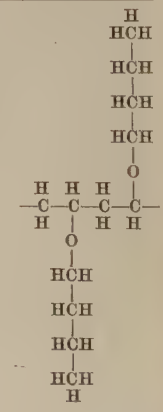
$T_{max}^{mech} = -34°\,C$

$T_{max}^{diel} = -33°\,C$



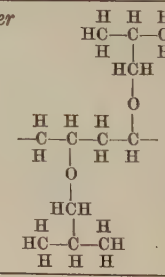
PV-n-butyläther

$T_{max}^{mech} = -32°\,C$



PV-iso-butyläther

$T_{max}^{mech} = -1°\,C$



gewicht[3]) zeigen. Soweit dies wegen zu geringen Molekulargewichts noch der Fall ist, wird im folgenden jeweils besonders darauf hingewiesen. Über diesen Molekulargewichtseinfluß soll in einer gesonderten Arbeit berichtet werden (12).

Die Apparaturen

Die Messungen wurden dielektrisch und mechanisch bei der Frequenz $2 \cdot 10^6$ Hz an den gleichen Substanzen nach Vakuumtrocknung bis zur Gewichtskonstanz ausgeführt. Mechanisch wurden die Absorption und die Geschwindigkeit von longitudinalen Ultraschallwellen als Funktion der Temperatur im Bereich von — 100° C bis über den Erweichungsbereich hinaus bestimmt. Dielektrisch wurden Dielektrizitätskonstante und Verlustfaktor mit einer Doppel-T-Brücke ebenfalls als Funktion der Temperatur im Bereich von — 190° C bis + 150° C gemessen. Beide Apparaturen sind an anderer Stelle beschrieben (13). Die Meßgenauigkeit beträgt: Schallgeschwindigkeit ± 20 m/sec, Schalldämpfung ± 1 db/cm bei Dämpfungen unter 20 db/cm, Dielektrizitätskonstante ± 0,002 (relativ), dielektrischer Verlustfaktor $\pm 1 \cdot 10^{-4}$, Temperatur ± 1° C.

Die Ergebnisse der Messungen

In den Abb. 2–10 sind die Dielektrizitätskonstante ε, der dielektrische Verlustfaktor $\mathrm{tg}\,\delta$, die Absorption der longitudinalen Ultraschallwelle D_L und für die beiden Substanzen der ersten Stoffreihe die Geschwindigkeit der longitudinalen Ultraschallwelle V_L als Funktion der Temperatur für die oben angegebenen Hochpolymeren aufgezeichnet. Abb. 11 zeigt die Temperaturlage der Maxima als Funktion der Länge des Kohlenwasserstoffrestes der Seitengruppen.

Allgemeine Erscheinungen

Bei allen Substanzen treten sowohl bei den mechanischen Verlusten D_L wie bei den dielektrischen Verlusten $\mathrm{tg}\,\delta$ ein Hauptmaximum und mehrere Nebenmaxima auf. Im allgemeinen liegen die mechanischen und die entsprechenden dielektrischen Verlustmaxima nicht bei der gleichen Temperatur. Das Hauptmaximum liegt mechanisch bei einer tieferen Temperatur als dielektrisch. Die Halbwertsbreite des mechanischen Verlustmaximums ist bei allen untersuchten Stoffen kleiner als die des dielektrischen.

Die Nebenmaxima werden teilweise von dem Abfall der Hauptmaxima überdeckt. Sie tragen dadurch deutlich zur unsymmetrischen Form des Hauptmaximums bei. Die Nebenmaxima treten bei den mechanischen Verlustkurven schärfer hervor als bei den dielektrischen. Die Temperaturlagen der dielektrischen Verlustnebenmaxima lassen sich wegen der stärkeren gegenseitigen Über-

[3]) Das Molekulargewicht ist in Tab. 2 durch die Grenzviskosität $[\eta]$ (100 cm³/g) charakterisiert. $[\eta]$ ist mit dem mittleren Molekulargewicht $\overline{M}$ des Hochpolymeren nach H. Mark durch die Beziehung $[\eta] = a \cdot \overline{M}^{\alpha}$ verknüpft mit $0{,}65 < \alpha < 0{,}80$.

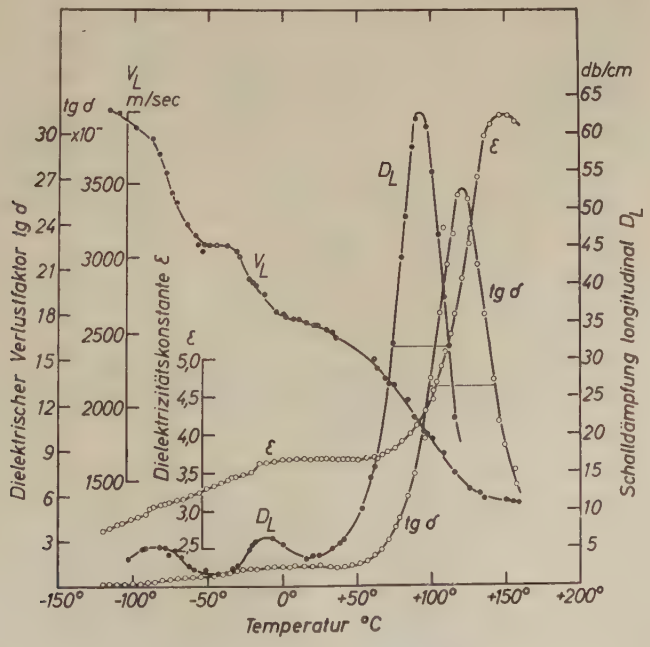


Abb. 1. Polyvinylacetat, $[\eta] = 0{,}71$
Dielektrischer Verlustfaktor $\mathrm{tg}\,\delta$, Schalldämpfung D_L, Dielektrizitätskonstante ε und Schallgeschwindigkeit V_L als Funktion der Temperatur bei $2 \cdot 10^6$ Hz

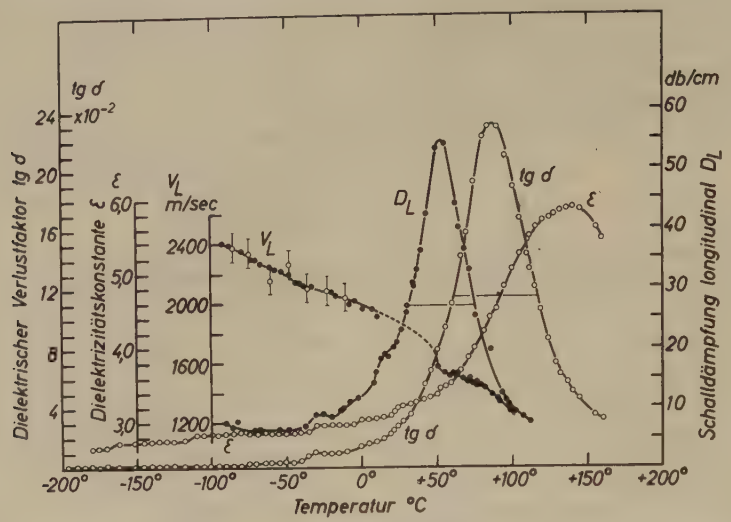


Abb. 2. Polyvinylpropionat, $[\eta] = 0{,}86$
Dielektrischer Verlustfaktor tg δ, Schalldämpfung D_L, Dielektrizitätskonstante ε und Schallgeschwindigkeit V_L als Funktion der Temperatur bei $2 \cdot 10^6$ Hz

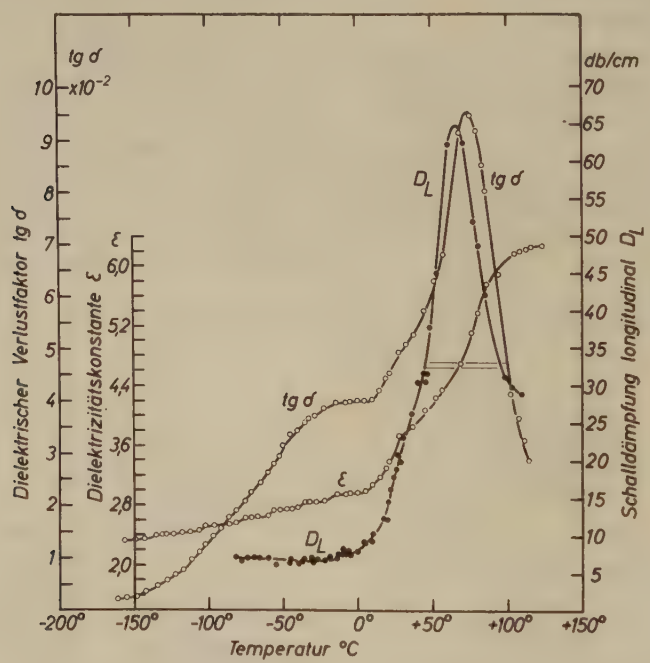


Abb. 3. Polyacrylsäuremethylester, $[\eta] = 1{,}78$
Dielektrischer Verlustfaktor tg δ, Schalldämpfung D_L und Dielektrizitätskonstante ε als Funktion der Temperatur bei $2 \cdot 10^6$ Hz

lappung meist nur ungenau bestimmen. Die Kurven deuten aber unter Berücksichtigung der Schwierigkeiten in der Messung und Identifizierung der Nebenmaxima an, daß einander entsprechende Maxima dielektrisch und mechanisch etwa in gleicher Folge bei nicht erheblich stärker verschobenen Temperaturen auftreten, als dies bei den Hauptmaxima der Fall ist. In Tab. 2 sind alle für die Diskussion wichtigen Daten über die untersuchten Substanzen enthalten, soweit man sie aus den Kurven der Abb. 1–10 entnehmen kann. Das Ergebnis für die Temperaturlage T_{max} der Hauptmaxima als Funktion der Länge des Kohlenwasserstoffrestes der Seitengruppen für die einzelnen Reihen ist für die elektrischen und mechanischen Messungen in Abb. 11 aufgezeichnet.

Tabelle 2

Temperaturlagen und Halbwertsbreiten der mechanischen und dielektrischen Verlustmaxima bei $2 \cdot 10^6$ Hz

1. Stoffreihe → Polyvinylester	Polyvinylacetat $[\eta] = 0{,}71$		Polyvinylpropionat $[\eta] = 0{,}86$	
	mechan.	elektr.	mechan.	elektr.
Temperaturlage des Hauptmax. der Verluste °C	+ 93° ± 2°	+122° ± 2°	+ 54° ± 2°	+ 88° ± 2°
Halbwertsbreite des Hauptmaximums	38° ± 5°	44° ± 5°	44° ± 5°	54° ± 5°
Temperaturlage der Nebenmaxima	— 10° ± 3°	+ 20° bis —20°?	+ 15° ± 3° — 5°?	+ 22° ± 5° ± 0°?
	— 85° ± 6°	— 70° ± 10°	— 28° ± 3°	— 30° ± 5° — 65°?

2. Stoffreihe → Polyacrylester	PA-Methylester $[\eta] = 1{,}78$		PA-Äthylester $[\eta] = 2{,}67$		PA-n-Butylester $[\eta] = 2{,}94$	
	mechan.	elektr.	mechan.	elektr.	mechan.	elektr.
Temperaturlage des Hauptmax. der Verluste °C	+ 66° ± 2°	+ 74° ± 2°	+ 32° ± 2°	+ 39° ± 2°	— 3° ± 2°	+ 10° ± 3°
Halbwertsbreite des Hauptmaximums	45° ± 7°	52° + 10° — 5°	48° ± 6°	60° ± 6°	60° ± 10°	60° ± 10°
Temperaturlage der Nebenmaxima	+ 32° ± 6°	+ 28° ± 6°	— 20° ± 7°	0° ± 10°	— 33° ± 5°	— 33° ± 5°
	— 10°?	— 15° ± 10°				
	— 35°?	— 50°?		— 20°	— 68° ± 10°	
	— 80° ± 15°	—100°?	— 82° ± 10°	bis 100°		— 85° ± 10°

3. Stoffreihe → Polyvinyläther	PV-Methyläther $[\eta] = 1{,}00$		PV-Äthyläther $[\eta] = 4{,}23$		PV-n-Propyläther $[\eta] = 1{,}92$		PV-n-Butyläther $[\eta] = 3{,}21$		PV-iso-Butyläther $[\eta] = 2{,}34$	
	mechan.	elektr.	mechan.	elektr.	mechan.	elektr.	mechan.	elektr.	mechan.	elektr.
Temperaturlage des Hauptmax. der Verluste °C	+ 29° ± 2°	+ 37° ± 2°	+ 26° ± 2°	+ 45° ± 2°	+ 17° ± 2°	+ 42° ± 2°	+ 5° ± 2°	+ 40° ± 2°	+ 48° ± 2°	+ 72° ± 2°
Halbwertsbreite des Hauptmax.	45° ± 3°	51° ± 5°	46° ± 3°	49° ± 3°	47° ± 6°	55° ± 10°	49° ± 7°	66° ± 5°	48° ± 3°	74° ± 6°
Temperaturlage der Nebenmaxima	— 49°	— 50° ± 10°	— 40° ± 4°	— 45° ± 10° — 90°?	— 30° ± 5°	— 10°? — 50°?	— 32° ± 5° — 57°?	— 35° ± 10° — 72° ± 7°	— 52° ± 5°	— 45° ± 10°
	— 73°	— 85° ± 5°	— 88° ± 5°	—125°?	— 80° ± 10°	— 75° ± 10° —125° ± 10°	— 76° ± 4°	—115° ± 10° —165°?	— 70°?	— 70°? —125° ± 10°

Systematischer Gang innerhalb jeder Reihe

Innerhalb der einzelnen Stoffreihen verschieben sich die Hauptmaxima der Verluste mit zunehmender Länge der Seitengruppen zu tieferen Temperaturen. Dieses Verhalten ist durch Untersuchungen z. B. von K. Schmieder und K. Wolf (10) und von F. Würstlin (9) und von anderen Autoren bekannt. Nach den Überlegungen der erstgenannten Autoren beruht es vermutlich im wesentlichen auf einer Verminderung der anziehenden Kräfte zwischen den Ketten durch Auseinanderdrängen derselben durch die größere Masse der längeren Seitengruppen.

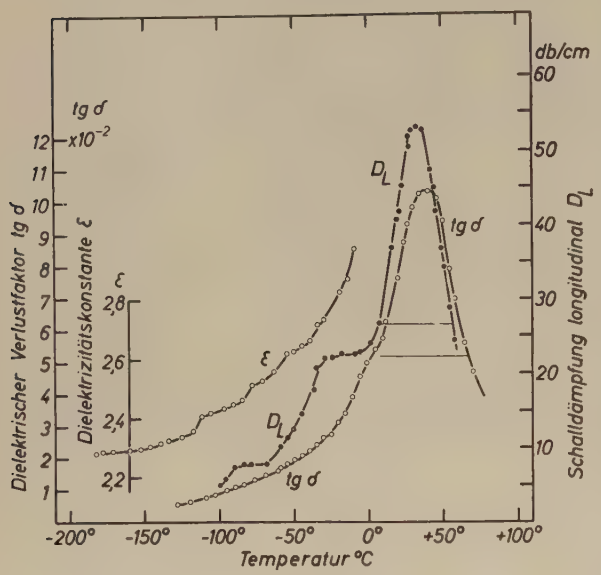


Abb. 4. Polyacrylsäureäthylester, $[\eta] = 2{,}67$
Dielektrischer Verlustfaktor tg δ, Schalldämpfung D_L und Dielektrizitätskonstante ε als Funktion der Temperatur bei $2 \cdot 10^6$ Hz

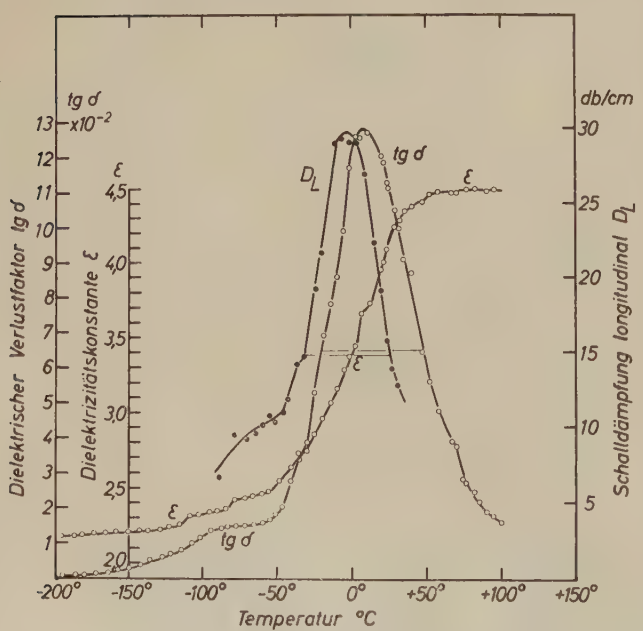


Abb. 5. Polyacrylsäure-n-Butylester, $[\eta] = 2{,}94$
Dielektrischer Verlustfaktor tg δ, Schalldämpfung D_L und Dielektrizitätskonstante ε als Funktion der Temperatur bei $2 \cdot 10^6$ Hz

Für das abweichende Verhalten des PV-iso-Butyläthers ist die gegenüber dem PV-n-Butyläther stärker versteifend wirkende Isobutylgruppe verantwortlich. Ob die Abweichung des PV-Methyläthers daher rührt, daß das Molekulargewicht der zur Verfügung stehenden Probe nicht hoch genug war, kann noch nicht entschieden werden[4]).

Innerhalb der einzelnen Stoffreihen fällt die T_{max}-Kurve für die einzelnen Glieder mit wachsenden Seitengruppenlängen jeweils im mechanischen Fall etwas steiler ab als im elektrischen Fall. Die Halbwertsbreiten der dielektrischen Verlust-Hauptmaxima nehmen innerhalb der Reihen mit der Länge der Seitengruppen zu. Das gleiche gilt für die Halbwertsbreiten der mechanischen Verlust-Hauptmaxima innerhalb der Reihe PVE und angedeutet auch bei den PAE. Die Unterschiede bei den PVÄ sind zu gering, um mit Sicherheit festgestellt zu werden. Auch die Halbwertsbreiten der Maxima sind, ähnlich wie die Temperaturlagen, unterhalb eines gewissen Molekulargewichtes von diesem abhängig und erreichen schließlich einen Grenzwert (5).

Unterschiede zwischen den drei Stoffreihen

Vergleicht man in Abb. 11 die Stoffe mit „gleicher" Seitengruppenlänge aus den drei Reihen miteinander, so sieht man zunächst für die Anfangsglieder, daß sich die Lage der Hauptmaxima mechanisch und dielektrisch vom PV-Acetat über den PA-Methylester zum PV-Methyläther nach tieferen Temperaturen verschiebt. Die Steilheit des Absinkens der Temperaturlagen der Maxima verschiedener Glieder gleicher Reihen ist bei den PV-Estern und den PA-Estern ähnlich. Bei den PV-Äthern jedoch erfolgt der Abfall der Temperaturlage der Maxima von Glied zu Glied langsamer und anscheinend auch mit einem anderen Kurvencharakter. Auf Grund dieses Befundes überkreuzen sich die Kurven

[4]) Die Temperaturlage hängt unterhalb eines gewissen Molekulargewichtes von diesem ab und erreicht erst oberhalb einer bestimmten Molekülgröße einen Grenzwert (7).

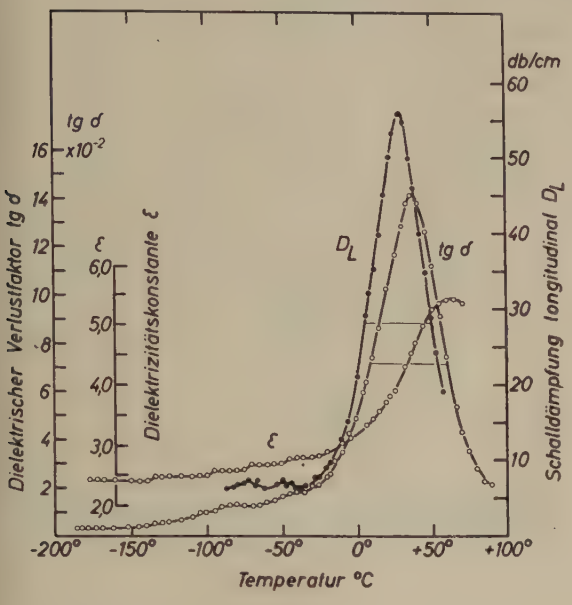


Abb. 6. Polyvinylmethyläther, $[\eta] = 1{,}00$
Dielektrischer Verlustfaktor tg δ, Schalldämpfung D_L und Dielektrizitätskonstante ε als Funktion der Temperatur bei $2 \cdot 10^6$ Hz

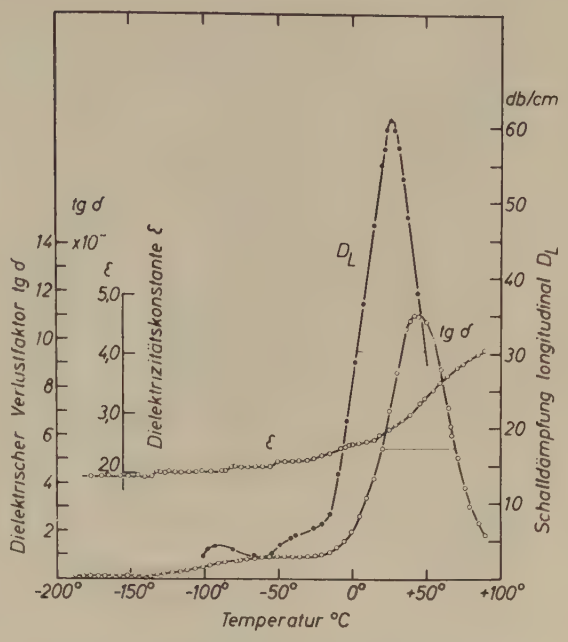


Abb. 7. Polyvinyläthyläther, $[\eta] = 4{,}23$
Dielektrischer Verlustfaktor tg δ, Schalldämpfung D_L und Dielektrizitätskonstante ε als Funktion der Temperatur bei $2 \cdot 10^6$ Hz

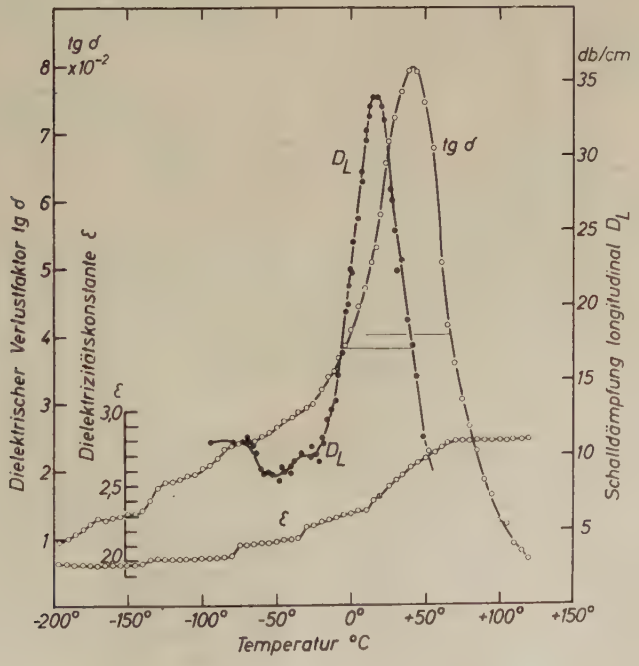


Abb. 8. Polyvinyl-n-Propyläther, $[\eta] = 1{,}92$
Dielektrischer Verlustfaktor tg δ, Schalldämpfung D_L und Dielektrizitätskonstante ε als Funktion der Temperatur bei $2 \cdot 10^6$ Hz

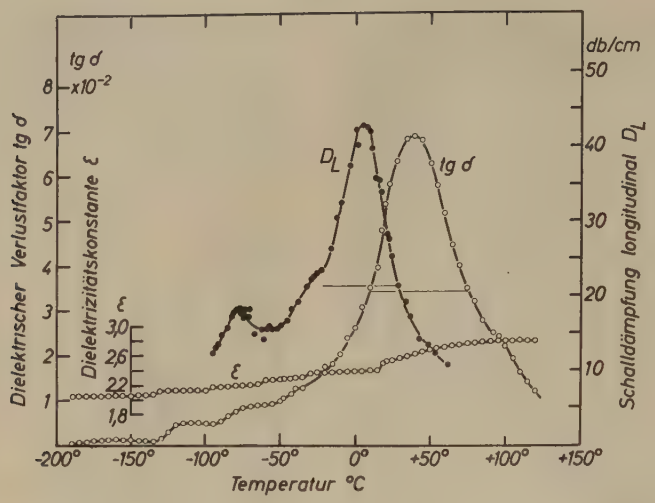


Abb. 9. Polyvinyl-n-Butyläther, $[\eta] = 3{,}21$
Dielektrischer Verlustfaktor tg δ, Schalldämpfung D_L und Dielektrizitätskonstante ε als Funktion der Temperatur bei $2 \cdot 10^6$ Hz

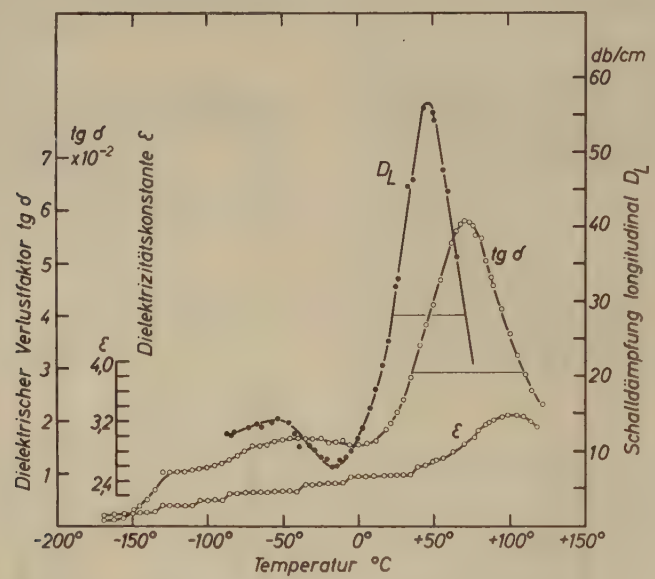


Abb. 10. Polyvinyl-iso-Butyläther, $[\eta] = 2{,}34$
Dielektrischer Verlustfaktor tg δ, Schalldämpfung D_L und Dielektrizitätskonstante ε als Funktion der Temperatur bei $2 \cdot 10^6$ Hz

der PA-Ester und der PV-Äther, und es liegen die Hauptmaxima z. B. des PA-n-Butylesters elektrisch und mechanisch bei tieferen Temperaturen als die des entsprechenden PV-n-Butyläthers. Ein Molekulargewichteffekt ist hierbei wegen der hohen $[\eta]$-Werte bei beiden Stoffen ausgeschlossen[5]).

[5]) Es sind z. Zt. noch ausführliche Versuche im Gange, durch Variation der Polymerisationsbedingungen und nähere Untersuchung der speziellen Struktur des PVÄ festzustellen, ob dieses Verhalten tatsächlich bei allen VÄ-Polymerisaten gefunden wird.

Diskussion

Die Verschiebung der Maxima zu tieferen Temperaturen mit zunehmender Länge der Seitengruppen wurde schon früher durch Untersuchungen von K. Schmieder, K. Wolf und F. Würstlin (9), (10) aufgeklärt und ist bereits bei der Behandlung des systematischen Ganges innerhalb jeder Reihe besprochen worden. Diese Autoren haben auch die Wirkung sterischer Hinderungen (n- und iso-Verbindung) eingehend behandelt. Unsere

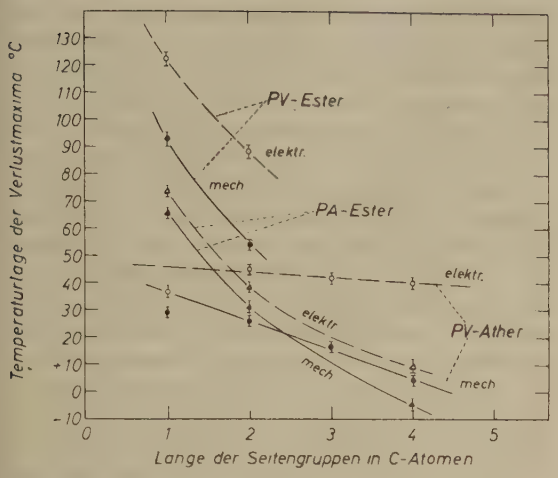


Abb. 11. Temperaturlage der dielektrischen und mechanischen Verlust-Hauptmaxima der PVE, PAE und PVÄ bei der Frequenz $2 \cdot 10^6$ Hz als Funktion der Länge der Seitengruppen

Ergebnisse bestätigen in allen Punkten ihre Feststellungen.

Es bleibt demnach zu deuten:

1. Warum bei gleichen Substanzen das elektrische Verlustmaximum bei höherer Temperatur liegt als das mechanische Verlustmaximum.
2. Warum die elektrischen und mechanischen Maxima der PAE bei tieferen Temperaturen liegen als die der PVE, obwohl die polaren Gruppen dieser Stoffe etwa gleich stark sind.
3. Warum die Temperaturdifferenz zwischen den elektrischen und mechanischen Maxima innerhalb der untersuchten Stoffreihen mit zunehmender Seitengruppenlänge größer wird.
4. Warum die Temperaturlagen der Kurven der elektrischen und mechanischen Maxima der PVE und PAE als Funktion der Seitengruppenlänge diejenigen der PVÄ überkreuzen (vgl. Abb. 11).
5. Warum die Halbwertsbreiten der elektrischen Maxima größer sind als die der mechanischen und warum die elektrischen Halbwertsbreiten mit zunehmender Seitengruppenlänge anwachsen.

Wir bringen zur Erklärung der experimentellen Befunde folgenden Deutungsvorschlag:

1. Unterschied in der Temperaturlage der elektrischen und mechanischen Maxima gleicher Substanzen

Nennenswerte Verluste oder Energieabsorptionen können sowohl in einem elektrischen wie in einem mechanischen Wechselfeld erst dann auftreten, wenn die Wärmebewegung den Zusammenhalt der Moleküle soweit aufgelockert hat, daß die zusätzlichen Kräfte des äußeren Feldes zur Herbeiführung von größeren Bewegungen von Molekülteilen ausreichen. Dies ist oberhalb der „Einfriertemperatur" (ET) der Fall. Für diesen Zusammenhalt spielt bei den von uns untersuchten Stoffen die Dipolkoppelung eine entscheidende Rolle. Ihre Änderung mit wachsender Seitengruppenlänge z. B. erklärt sowohl die bekannte Verschiebung der Lage der Maxima zu niedrigeren Temperaturen bei Verlängerung der Seitengruppen, wie die in der folgenden Tabelle angegebene Abnahme der Dichte innerhalb der Substanzreihen. Mit zunehmender Seitengruppenlänge wächst der Abstand zwischen benachbarten Ketten. Das bedeutet, daß die Koppelung zwischen den Dipolen benachbarter Ketten schwächer wird. Der zwischenmolekulare Zusammenhalt ist daher innerhalb einer Reihe bei den Substanzen mit kürzeren Seitengruppen größer als bei solchen mit längeren Seitengruppen. Die Wärmebewegung wird deshalb den Zusammenhalt zwischen den Ketten bei den letzteren bei einer tieferen Temperatur (ET) überwinden können als bei den ersteren. Entsprechend ändert sich die Dichte mit der Größe der Zusammenhaltskräfte.

Tabelle 3

Dichten in g/cm³ [6])

PV-Acetat	1,17	PA-Methylester	1,22
PV-Propionat	1,02	PA-Äthylester	1,12
		PA-n-Butylester	1,00
PV-Methyläther	1,03		
PV-Äthyläther	0,96		
PV-n-Propyläther	0,94		
PV-n-Butyläther	0,91		

Allgemein ist die Dipolkoppelung um so stärker, je besser sich die Dipole in ihren gegenseitigen Kraftfeldern orientieren können und je größer ihr Dipolmoment ist. Nicht bei allen polaren Stoffen sind die polaren Gruppen optimal angeordnet. In manchen Fällen ist die Orientierbarkeit sterisch gehindert, entweder durch den Bau der polaren Gruppe selbst, durch ihre Verbindung mit den Nachbargruppen, durch die Raumerfüllung von Nachbargruppen oder durch die Belastung mit Kettenendstücken. Solche sterischen Hinderungen führen so zur Herabsetzung der Dipolkoppelung sowohl zwischen den Ketten wie entlang der Ketten. Die

[6]) Die Dichten wurden nach der Pyknometer-Methode mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,001 gewonnen. Wir danken Herrn Dr. Kiemstedt für die Durchführung der Messungen.

Überwindung einer schwachen Koppelung wird natürlich mit einem geringeren Arbeitsaufwand möglich sein als die einer starken Koppelung und kann daher bei einer niedrigeren Temperatur erfolgen.

Die Dipolkoppelung beeinflußt auch entscheidend das spezifische Verhalten der Moleküle oberhalb der E.T. in einem elektrischen oder mechanischen Wechselfeld.

Im mechanischen Wechselfeld findet ein Impulstransport über die Molekülteile hin statt. Die Bewegung ist sicher mit einem erheblichen Translationsanteil verbunden, der seine Richtung entsprechend den Wechseln des äußeren Feldes periodisch umkehrt. Die Seitengruppen und die Hauptketten nehmen in gleicher Weise an den Bewegungen teil. Die bei einer bestimmten Temperatur (> ET) vor allem zwischen benachbarten Ketten noch bestehende Dipolkoppelung wird durch diese Translationsbewegung im mechanischen Wechselfeld über die durch die Wärmebewegung verursachte Störung hinaus zusätzlich gestört.

Das elektrische Wechselfeld wirkt nur auf die polaren Gruppen und veranlaßt diese zur Ausführung von Einstellbewegungen zum Feld. Diese Bewegungen sind im wesentlichen Drehbewegungen, die sich bis zu einem gewissen Grade von den polaren Gruppen auch auf Nachbargruppen übertragen. Benachbarte Dipole sind miteinander verkoppelt, aber sonst beliebig orientiert. [Dipolsphäre nach F. H. Müller (14)]. Das äußere Feld ist aber bestrebt, alle Dipole parallel zu seiner Momentanrichtung zu drehen. Das bedeutet, daß alle nicht gerade in Feldrichtung orientierten Dipole eine Tendenz zu Drehungen in die jeweilige Feldrichtung erhalten. Diese Drehbewegung findet effektiv nur bei denjenigen Molekülteilen statt, deren Zusammenhalt durch die Wärmebewegung bereits ausreichend gelockert ist. Sie muß außerdem nicht nur gegen Reibungshinderungen, sondern auch gegen die Dipolkräfte der benachbarten, ebenfalls die Einstellung zum Felde anstrebenden Dipole erfolgen. Sie verursacht daher einen zusätzlichen Arbeitsaufwand und wird um so schwerer möglich sein, je mehr Dipole bereits orientiert sind. Eine Temperaturerhöhung erleichtert einerseits die Lösung restlicher polarer Gruppen aus ihren „Potentialmulden" und stört gleichzeitig die Parallelorientierung der bereits zum Felde eingestellten beweglichen Dipole.

Die für die Temperaturlage der Maxima entscheidenden Verhältnisse sind demnach:

Im mechanischen Wechselfeld, in dem die polaren Gruppen nicht die Angriffspunkte des äußeren Feldes sind, können sich Kettenteile bewegen, wenn nur die Dipolkoppelung durch die Wärmebewegung genügend geschwächt ist, wobei die Translationsbewegung sukzessive die noch vorhandene restliche Koppelung weiter herabsetzt. Im elektrischen Wechselfeld muß die Dipolkoppelung ebenso durch die Wärmebewegung geschwächt werden, da aber das äußere Feld an den polaren Gruppen angreift und diese in Richtung des Feldes und dabei auch gegeneinander zu verdrehen sucht, ist eine gegenüber dem mechanischen Wechselfeld weitergehende Auflockerung der Dipolkoppelung notwendig, da ja einerseits die Schwächung durch Translationsbewegungen wesentlich geringer ist und andererseits die Verdrehungsarbeit der Dipole zueinander zusätzlich geleistet werden muß. Das bedeutet, daß man am gleichen Stoff bei gleicher Frequenz das mechanische Verlustmaximum bei einer tieferen Temperatur beobachtet als das elektrische.

2. Unterschiede in der Temperaturlage der Maxima der PVE und PAE

Bei den PVE ist die in der Seitengruppe

sitzende polare Gruppe —O—C— über das Sauerstoffatom mit der Hauptkette verknüpft. Sie ist deshalb leichter beweglich als bei den PAE, bei denen das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe direkt an der Hauptkette sitzt. Das bedeutet, daß sich die polaren Gruppen trotz ihrer gleichen Momente bei den PVE besser in ihren gegenseitigen Kraftfeldern orientieren und eine festere Koppelung herstellen können als bei den PAE. Die Zusammenhalte sind u. a. deshalb bei den PVE größer als bei den PAE, und entsprechend liegen die Maxima der PVE bei höheren Temperaturen als die der entsprechenden PAE. (Vgl. S. 27 r., Mitte.)

2a. Verhalten einiger PVÄ

Die polaren Gruppen der PVÄ haben ein geringeres Dipolmoment als die der Ester. Dies sieht man, wenn man die aus der Literatur bekanntgewordenen Dipolmomente (15) von niedermolekularen Äthern und Estern miteinander vergleicht. Die elektrischen Momente der Äther liegen um $1{,}20 \cdot 10^8$ $g^{1/2}$ $cm^{5/2}$ sec^{-1} und sind damit kleiner als die der Ester, die sich um 1,85 gruppieren. Bei den Äthern ist deshalb bei gleichen sterischen Verhältnissen die Dipolkoppelung kleiner als bei den

Estern. Deshalb liegen die Maxima für Äther für die ersten Glieder der Reihe bei tieferen Temperaturen als die der vergleichbaren Ester. Auf das abweichende Verhalten der Äther mit größerer Seitengruppenlänge kommen wir in Absatz *3* und *4* zurück.

Beim PV-iso-Butyläther kommt als versteifendes Element die sterische Hinderung durch die Verzweigung der Seitenendgruppe in zwei Methylgruppen hinzu (10). Entsprechend liegen die Maxima bei höheren Temperaturen als bei unverzweigten und daher beweglicheren Seitengruppen.

3. Die Temperaturdifferenz $T_{max}^{el} - T_{max}^{mech}$ und ihre Zunahme mit steigender Seitengruppenlänge innerhalb der Stoffreihen

Wie schon ausgeführt, besteht eine Dipolkoppelung sowohl zwischen benachbarten Ketten als auch entlang der gleichen Kette. Diese beiden Koppelungsmöglichkeiten stören sich gegenseitig in der Form, daß die Dipole dann die energetisch günstigste Lage im Felde der Nachbarn entlang der Kette nicht vollständig einnehmen können, wenn die Dipole von Nachbarketten sehr nahe sind. Da der Einfluß der Dipole von Nachbarketten, wie gezeigt, mit zunehmender Seitengruppenlänge kleiner wird, sind die Dipole entlang der Kette um so besser gegeneinander orientiert, je länger die Seitengruppen sind. Dieser Effekt kann aber nur dann von Bedeutung sein, wenn die polaren Gruppen nicht aus anderen Gründen, z. B. sterischen, in ihrer Orientierungsmöglichkeit beschränkt sind.

Wir haben bereits in Abschnitt *1* dargelegt, daß im mechanischen Falle die Bewegung der Moleküle oberhalb der Einfriertemperatur zu erheblichem Teil aus Translationsbewegungen besteht. Um solche Bewegungen herbeizuführen reichen Temperaturen aus, welche in der Hauptsache die Dipolkoppelung zwischen den Ketten aufheben.

Im elektrischen Fall besteht die Molekülbewegung oberhalb der Einfriertemperatur aus Drehbewegungen der die Dipole enthaltenden Molekülteile gegenüber ihrer näheren Umgebung. Es genügt also nicht, um nennenswerte Bewegungen zustande kommen zu lassen, daß die Dipolkoppelung von Kette zu Kette durch die Temperaturbewegung überwunden wird, wie im mechanischen Falle, sondern das Gleiche muß auch für die Koppelung längs der Kette der Fall sein. Falls nun mit steigender Seitengruppenlänge die Dipolkoppelung von Kette zu Kette gegenüber derjenigen entlang der Kette zurücktritt, wird für den elektrischen Fall die letztere an Einfluß gewinnen, während sie für den mechanischen Fall eine erheblich geringere Rolle spielt. Es ist daher bei längeren Seitengruppen im elektrischen Fall eine höhere Temperatur nötig, um den dipolbehafteten Molekülteilen gegenüber ihren Nachbarn entlang der Kette die Möglichkeit zu geben, den Wechseln des äußeren elektrischen Feldes frei zu folgen, wie dies gegenüber den Nachbarn aus den Nachbarketten bereits bei niedrigeren Temperaturen der Fall war.

Betrachtet man die Verhältnisse bei den drei Substanzreihen, so sieht man, daß sich die Dipolkoppelung entlang der Kette bei den PVE wegen der besseren Beweglichkeit der polaren Gruppen eher verstärkt, wenn die Kettenabstände zunehmen, als bei den PAE, bei denen die Orientierung entlang der Kette aus sterischen Gründen stärker behindert ist. Entsprechend ist einmal der Unterschied in der Temperaturlage des elektrischen und mechanischen Maximums bei den PVE mit 29° bis 34° größer als bei den PAE mit 8° bis 13° und nimmt zum anderen mit Verlängerung der Seitengruppen bei den PVE schon beim zweiten Glied merklich zu, während bei den PAE die Zunahme erheblich langsamer erfolgt. Bei der Erklärung dieser Effekte ist noch zu berücksichtigen, daß bei den PVE die Koppelung zwischen den Dipolen benachbarter Ketten dadurch größer ist als bei entsprechenden PAE, daß bei den PVE die Seitengruppenteile, die außerhalb der Dipole sitzen, jeweils kürzer sind als bei entsprechenden PAE (z. B. Polyvinylacetat/Polyacrylsäuremethylester).

Die PVÄ haben schwächere Dipole als die Ester. Deshalb ist der Temperaturunterschied zwischen dem elektrischen und dem mechanischen Maximum am Anfang der Reihe entsprechend gering. Es sind aber hier die polaren Gruppen wegen ihrer sterisch günstigen Anordnung augenscheinlich besonders gut entlang der Kette geordnet. So ist es durchaus zu verstehen, daß sich trotz des kleineren Dipolmomentes bei Verlängerung der Seitengruppen eine größere Dipolkoppelung entlang der Kette ausbildet, als dies bei Substanzen mit stärkeren Dipolen aber sterisch behinderter Einstellungsmöglichkeit der Fall ist. So ergibt sich bei den Äthern ein starkes Anwachsen der Temperaturdifferenz mit steigender Seitengruppenlänge. Es kommt ein weiterer Effekt hinzu, der ebenfalls in gleichem Sinne wirkt. Mit der Seitengruppe wächst die Belastung des Dipols, und damit verringert sich die Einstellmöglichkeit zum äußeren elektrischen Wech-

selfeld. Deshalb tritt im elektrischen Feld, in dem die Dipole stärkere Drehbewegungen ausführen müssen als im mechanischen Feld, dieser Belastungseffekt besonders in Erscheinung und kann offenbar, wie die Verhältnisse bei den PVÄ zeigen, die Temperaturdifferenz elektrisch-mechanisch insbesondere bei schwachen Dipolmomenten, wie sie hier vorliegen, erheblich beeinflussen.

Die Temperaturdifferenz elektrisch-mechanisch ist beim PV-iso-Butyläther mit 24° kleiner als die des PV-n-Butyläthers mit 36°. Es ist dies eine Folge der Einstellbehinderung der Dipole durch die beiden Methylgruppen der Seitengruppen.

4. Überkreuzung der Temperaturlagenkurven der Ester mit denen der PVÄ[7])

Am Anfang der Reihe spielt die Dipolkoppelung zwischen benachbarten Ketten bei allen Reihen noch eine größere Rolle für die Temperaturlage der Maxima als bei den höheren Gliedern der Reihen mit größeren Seitengruppen, bei denen die Wirkung der Dipolkoppelung zwischen benachbarten Ketten sukzessive zugunsten der Dipolkoppelung entlang der Ketten mehr oder weniger zurücktritt. Sind die Dipole beweglich, wie bei den PVÄ, so bildet sich stattdessen durch die zunehmende gegenseitige Orientierung benachbarter Dipole innerhalb der Kette ein verstärkter Zusammenhalt aus. Dies ist jedoch nicht möglich, wenn die Einstellmöglichkeit der Dipole sterisch behindert ist. Offensichtlich sind trotz des kleineren Dipolmoments bei den PVÄ die Beweglichkeitsverhältnisse der Dipole um so viel besser als bei den PAE, daß sich die Temperaturlagenkurven bei höheren Gliedern der Reihen überschneiden. Da andererseits die Drehbarkeit der Dipole zu ihren Nachbargliedern in der Kette für die Bewegung im elektrischen Feld eine größere Rolle spielt als im mechanischen, ist zu erwarten, daß die Überschneidung der Kurven der PVÄ mit denjenigen der PVE im elektrischen Falle früher und mit stärkerem Neigungsunterschied erfolgt.

5. Halbwertsbreiten

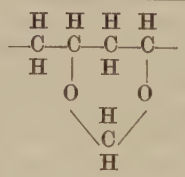
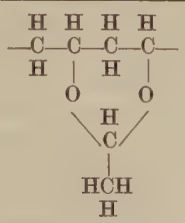
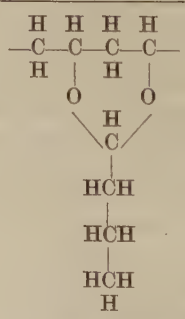
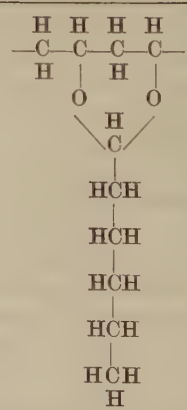
Die Zunahme der Halbwertsbreite der Maxima in der Temperaturkurve der dielektrischen Verluste mit wachsender Seitengruppenlänge wurde nicht nur von uns an den genannten Substanzen beobachtet. Es konnte vielmehr auch aus den Meßergebnissen anderer Autoren an anderen hochpolymeren Substanzen das gleiche Ergebnis entnommen werden, obwohl dies dort nicht ausdrücklich festgestellt wurde.

So zeigen z. B. die elektrischen Messungen von Funt und Sutherland an PV-Formal, PV-Acetal, PV-Butyral und PV-Hexanal die in Tab. 4 angegebenen Halbwertsbreiten.

[7]) Obwohl noch weitere Versuche zur Prüfung dieses Effektes an verschiedenartig polymerisierten PVÄ im Gange sind, soll doch ein Deutungsvorschlag bereits an Hand der Ergebnisse an den vorliegenden Proben gegeben werden.

Tabelle 4

Halbwertsbreiten der dielektrischen Verlustfaktormaxima einiger Acetale, entnommen aus den Kurven von Funt und Sutherland (16), (17)

	PV-Formal	PV-Acetal	PV-Butyral	PV-Hexanal
				
Frequenz $1 \cdot 10^3$ Hz	18°	21°	22°	23°
Frequenz $1 \cdot 10^5$ Hz	27°	28°	33°	39°

Die Größen der Halbwertsbreiten der Maxima können ähnlich erklärt werden wie die Größen der Temperaturdifferenzen zwischen den elektrischen und den mechanischen Maxima. Wie schon ausgeführt, können nennenswerte Einstellbewegungen von größeren Teilen der Hauptkette zum äußeren Wechselfeld erst oberhalb der Einfriertemperatur auftreten. Der Anstieg zu einem Maximum beginnt also etwa bei der ET. Die Halbwertsbreiten der dielektrischen Verlustmaxima sind größer als die der mechanischen, weil aus den oben erklärten Gründen die Temperaturdifferenz T_{max}^{el} und der ET größer ist als die zwischen T_{max}^{mech} und der ET.

Mit steigender Seitengruppenlänge sinkt zwar die ET, aber im elektrischen Wechselfeld nimmt die Differenz T_{max}^{el} – ET eindeutig zu, während im mechanischen Wechselfeld die Differenz T_{max}^{mech} – ET etwa gleich bleibt (s. Tab. 5). Das bedeutet im elektrischen Wechselfeld eine Zunahme der Halbwertsbreite mit steigender Seitengruppenlänge.

Tabelle 5

Vergleich von ET (21) und T_{max}^{mech} bei den PAE

Stoff	ET (°C)	T_{max}^{mech} ($2 \cdot 10^6$ Hz)	T_{max}^{mech}—ET
PA-Methylester	o° bis — 3°	+ 66° C	63°—66°
PA-Äthylester	—23° bis —29°	+ 32° C	55°—61°
PA-n-Butylester	—63° bis —70°	— 3° C	60°—67°

Schallgeschwindigkeitsmessungen

Die Geschwindigkeit der longitudinalen Ultraschallwelle nimmt erwartungsgemäß mit steigender Temperatur ab. Es prägen sich hierbei mehr oder weniger deutlich stärker abfallende Stufen etwa in den Temperaturgebieten aus, in denen mechanische Verlustmaxima ebenfalls im Rahmen der Genauigkeit mehr oder weniger deutlich erscheinen. Die Zuordnung der Stufen zu den Maxima ist jedoch, wie Abb. 2 zeigt, nicht immer so eindeutig, wie es bei den Elastizitätsmodul- oder Torsionsmodulkurven der neueren mechanischen Untersuchungen (10), (22), (23) bei niederen Frequenzen der Fall ist.

Die Verlust-Nebenmaxima

Im großen und ganzen sind die Nebenmaxima bei den Verlustkurven des mechanischen Wechselfeldes deutlicher ausgeprägt als bei denjenigen des elektrischen Wechselfeldes. Es gilt dies jedoch, wie die Abb. 1–10 zeigen, nicht ohne Ausnahme (z. B. PVA-Methylester). Auch bei deutlicher Ausprägung der elektrischen Nebenmaxima bleibt ihre Erhebung über den allgemeinen Dämpfungsuntergrund relativ zur Höhe der Hauptmaxima in den meisten Fällen hinter derjenigen der mechanischen Nebenmaxima nicht unerheblich zurück. Falls man aus dem in Tab. 2 niedergelegten Temperaturlagenspektrum der Nebenmaxima überhaupt in einigen Fällen eine Zuordnung zwischen einigermaßen sicheren (nicht mit ?, sondern mit Fehlergrenzen versehenen) elektrischen und mechanischen Nebenmaxima vornehmen will, so gewinnt man dabei den Eindruck, daß die Temperaturlage eines Teiles der Nebenmaxima stoffabhängig ist, daß jedoch Temperaturverschiebungen zwischen entsprechenden elektrischen und mechanischen Maxima mehr oder weniger zufällig und nicht systematisch, wie bei den Hauptmaxima, auftreten. In diesen Fällen müßten solche Nebenmaxima wohl Bewegungen von Molekülteilen zugeordnet werden, die in ihrer Beweglichkeit nicht durch Dipolkoppelungen beeinflußt sind. Diese Aussage ist jedoch mit einer sehr großen Unsicherheit behaftet und soll keineswegs als gesichertes Versuchsergebnis gewertet werden.

Die Temperaturlage des anderen Teiles der Nebenmaxima scheint sich bei den meisten Stoffen unabhängig vom speziellen Stoff zu wiederholen. Bei den meisten der untersuchten Stoffe kommt nämlich sowohl ein mechanisches wie ein elektrisches Nebenmaximum im Temperaturbereich um etwa — 80° C vor. Beim PV-iso-Butyläther scheint es zu fehlen oder zu höheren Temperaturen verschoben zu sein; beim PV-n-Butyläther ist es besonders gut ausgeprägt. Dies Nebenmaximum verhält sich damit etwa so wie das von K. Schmieder und K. Wolf (10), (24) u. a. bei den verschiedenen PV-Butyläthern beobachtete Nebenmaximum, das dort entsprechend den niedrigeren mechanischen Frequenzen von etwa 5–10 Hz im Temperaturbereich um etwa — 150° C auftritt. Die Vermutung liegt nahe, daß beide Maxima dem gleichen molekularen Bewegungsmechanismus zuzuordnen sind. Es sind dies vermutlich gewisse Bewegungen in aus mehreren Gliedern bestehenden Paraffinkettenteilen.

Weitergehende Schlüsse über die Ursachen der Nebenmaxima glauben wir im gegenwärtigen Stadium aus unseren Messungen nicht ziehen zu können.

Unseren Kollegen K. Schmieder und F. Würstlin danken wir für interessante Diskussionen und für die Mitteilung teilweise noch unveröffentlichter Meßergebnisse. Für die Überlassung der untersuchten Substanzen sind wir K. Herrle, K. Holzer, W. Nieswandt und P. Siebel zu besonderem Dank verpflichtet.

Schrifttum

1) Roelig, H. und W. Heidemann, Kunststoffe **38**, 125 (1948).
2) Nielsen, L. E., R. Buchdahl und R. Lerreault, J. Appl. Phys. **21**, 607 (1950).
3) Heyboer, J., P. Dekking und A. J. Stavermann, Proc. Sce. Int. Congr. Rheol. Oxford 1953, S. 123.
4) Telfair, D., J. appl. Phys. **25**, 1062 (1954).
5) Iwayanagi, S., J. Sci. Res. Inst. **49**, 4 (1955).
6) Wolf, K., Kunststoffe **41**, 1 (1951).
7) Hoff, E. A. W., D. W. Robinson und A. H. Willbourn, J. Polym. Sci. **18**, 161 (1955).
8) Müller, F. H., Ergebn. exakt. Naturwiss. **17**, 165 (Berlin 1938).
9) Würstlin, F., Z. angew. Phys. **2**, 131 (1950); Kolloid-Z. **120**, 84 (1951); Kolloid-Z. **113**, 18 (1949). – Würstlin, F. und H. Klein, Kolloid-Z. **128**, 136 (1952); Kunststoffe **42**, 445 (1952).
10) Schmieder, K. und K. Wolf, Kolloid-Z. **127**, 65 (1952); **134**, 149 (1953).
11) Vgl. Schreuer, E., Z. Naturforschg. **8a**, 322 (1953).
12) Thurn, H. und K. Wolf (in Vorber.).
13) Thurn, H., Z. angew. Phys. **7**, 44 (1955).
14) Müller, F. H., Z. Elektrochem. **43**, 836 (1937); Phys. Z. **38**, 498 (1937).
15) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen 3. Teil, Moleküle II, 415 (Berlin 1951).
16) Funt, B. L. und T. H. Sutherland, Canad. J. Chem. **30**, 940 (1952).
17) Sutherland, T. H. und B. L. Funt, J. Polym. Sci. **11**, 177 (1953).
18) Debye, P. und W. Ramm, Ann. Phys. **28**, 28 (1937).
19) Müller, F. H. und Chr. Schmelzer, Erg. Exakt. Naturw. **25**, 359 (Berlin 1951).
20) Deutsch, K., E. A. W. Hoff und W. Reddish, J. Polym. Sci. **13**, 565 (1954).
21) Würstlin, F. in H. A. Stuart, Physik der Hochpolymeren Bd. III, S. 668 (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1955).
22) Becker, G. W., Kolloid-Z. **140**, 1 (1955).
23) Koppelmann, J., Kolloid-Z. **144**, 12 (1955).
24) Wolf, K., Vortrag auf dem Int. Colloqu. d. Makromolek. Kom. der JUPAC, Turin 1954 und K. Wolf und K. Schmieder, Ric. Sci. **1955**, Suppl.

Aus dem Kunststoff-Laboratorium der Hackethal-Draht- und Kabelwerke AG., Hannover

Über die Wechselwirkung zwischen Polyvinylchlorid und Weichmachern

2. Mitteilung

Von A. Hartmann

Mit 10 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 28. Januar 1956)

I.

In einer vorangegangenen Arbeit[1]) hatten wir berichtet über die rheologische Untersuchung von Mischungen aus Polyvinylchlorid (PVC) mit Trikresylphosphat bzw. Alkylphthalaten. Wir hatten dabei festgestellt, indem wir einen möglichst breiten Konzentrationsbereich der einzelnen Systeme untersuchten, daß bestimmte Mischungsverhältnisse zwischen PVC und den betreffenden Weichmachern phänomenologisch besonders ausgezeichnet erscheinen.

Nun sind ähnliche Feststellungen bereits von anderen Autoren im Zuge systematischer dielektrischer Messungen an den Systemen PVC/Trikresylphosphat (1), PVC/Di-2-äthylhexylphthalat (2) sowie Polyvinylacetat/Benzylbenzoat (3) getroffen und im Sinne einer begrenzten Solvatation des PVC (bzw. Polyvinylacetat) durch den zugefügten Weichmacher gedeutet worden (1), (2), (3), (4). Unter dieser Annahme erscheint es einleuchtend, daß es in einem System PVC-Weichmacher eine kritische Weichmacher-Konzentration geben kann, unterhalb derer der verfügbare Weichmacher völlig zur Solvatation des Polymeren „verbraucht" wird, so daß überschüssige Weichmachermolekeln sich in diesem Konzentrationsbereich nicht in merkbarer Menge nachweisen lassen. (Eine geeignete Untersuchungsmethode vorausgesetzt, die das Solvat PVC-Weichmacher nicht zerstört). Steigert man den Weichmachergehalt über diese kritische Konzentration hinaus, so wird der nicht als Solvat gebundene freie Weichmacher als solcher in Erscheinung treten.

Allgemein werden Verhältnisse der geschilderten Art dann zu erwarten sein, wenn das Gleichgewicht der vorausgesetzten Solvatbildung aus Polymerem und Weichmacher unter den ins Auge gefaßten Bedingungen recht weitgehend zugunsten des Solvates liegt. Anderenfalls wäre nämlich schon bei relativ niedrigen Weichmachergehalten eine merkbare Menge freier Weichmachermolekeln im Gleichgewicht mit der entsprechen-

[1]) 1. Mitteilung Kolloid-Z. **142**, 123 (1955).

den Solvatmenge vorhanden, und das hätte zur Folge, daß die Bestimmung einer kritischen Konzentration sehr erschwert oder sogar unmöglich würde. Wir möchten annehmen, daß Verhältnisse der letzteren Art z. B. beim System Polystyrol/Xylol u. ä. anzutreffen sind, wo die Kräfte zwischen Polymerem und Weichmacher wohl nur zu recht lockeren Solvaten führen können.

F. Würstlin hat nun seine experimentellen Ergebnisse, von denen wir als Beispiel die tg-δ-Messungen am System Polyvinylacetat/Benzylbenzoat der zitierten Arbeit entnommen haben und hier als Abb. 1 und 2 wiedergeben, in der Annahme ausgewertet, daß das Solvat Polymeres-Weichmacher im Gebiet der kritischen Konzentration deutliche Dissoziation in die Komponenten zeigt.

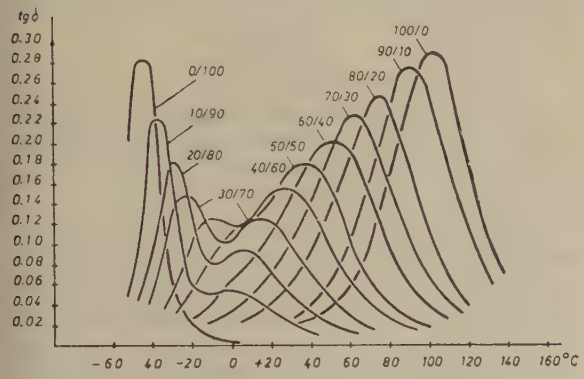


Abb. 1. $\mathrm{tg}\,\delta = f(t)$ bei $2 \cdot 10^6$ Hz für Polyvinylazetat MG ∞ 11000, weichgemacht mit Benzylbenzoat

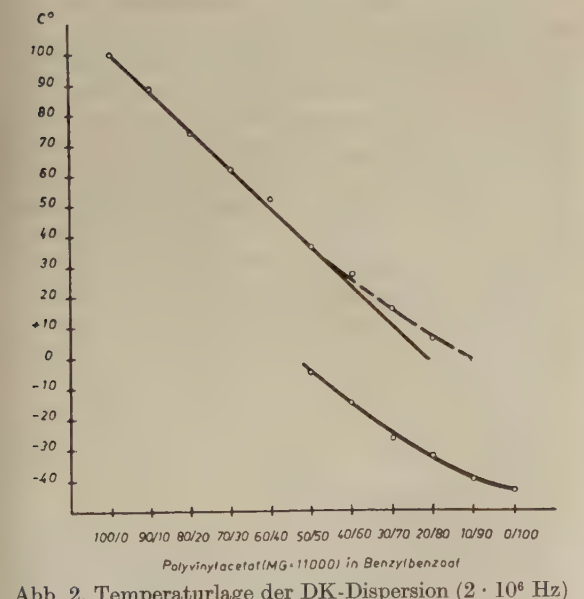


Abb. 2. Temperaturlage der DK-Dispersion ($2 \cdot 10^6$ Hz) für Polyvinylazetat (MG ∞ 11000) weichgemacht mit Benzylbenzoat

Abb. 2 gibt die Temperaturlage des tg-δ-Maximums bei konstanter Frequenz ($2 \cdot 10^6$ Hz) in Abhängigkeit vom Gehalt an Benzylbenzoat wieder (Angaben auf der Abszisse in Gew.%). Die dem weichgestellten Polyvinylacetat zugehörige obere Kurve verläuft bei niederen Gehalten an Benzylbenzoat recht genau als Gerade, um bei höheren Weichmacher-Konzentrationen konvex zur Abszisse zu werden. Diesen Verlauf deutete F. Würstlin eben dahingehend, daß von der Konzentration von 40–50% Benzylbenzoat an ein weiterer Zusatz von Benzylbenzoat zwar noch teilweise als Solvat gebunden wird, zum anderen Teil aber als (in erster Näherung) freies Molekül in der Gesamtmischung vorhanden ist und deshalb zum Erscheinen des sekundären tg-δ-Maximums Veranlassung gibt. Nur der als Solvat gebundene Weichmacher soll zur Erniedrigung der DK-Dispersions-Temperatur im Bereich der in Abb. 2 gestrichelt gezeichneten Kurve beitragen. Von solchem Standpunkt aus mag es berechtigt erscheinen, wenn F. Würstlin zur Errechnung der Zusammensetzung des Polyvinylacetat-Benzylbenzoat-Solvat-Komplexes den anfänglich geraden Verlauf der Kurve in Abb. 2 zu höherem Weichmachergehalt hin extrapoliert und so für die Zusammensetzung des Solvat-Komplexes 80–85 Gew.% Benzylbenzoat und 15–20 Gew.% Polyvinylacetat findet, was einem Verhältnis von ca. 2 Molekülen Benzylbenzoat auf eine Grundeinheit Polyvinylacetat entspricht. Auf völlig analoge Weise verfährt der gleiche Autor bei der Auswertung seiner am System PVC-Trikresylphosphat durchgeführten dielektrischen Messungen und kommt dort zu einer Zusammensetzung des Solvat-Komplexes aus 28 Gew.% PVC und 72 Gew.-% Trikresylphosphat, entsprechend einem Verhältnis von 2,3 Grundmol Polyvinylchlorid auf 1 Mol Trikresylphosphat.

Wir möchten nun bemerken, daß die Auswertung der zur Rede stehenden experimentellen Ergebnisse u. E. auch in dem Sinne vertretbar erscheint, daß eine merkliche Dissoziation des Solvat-Komplexes wenigstens bei den hier betrachteten Polymer/Weichmacher-Systemen nicht eintritt. Das würde dann bedeuten, daß z. B. im vorliegenden System Polyvinylacetat/Benzylbenzoat (Abb. 1) die kritische Weichmacher-Konzentration, bei der nämlich eine weitere, geringere Zugabe von Benzylbenzoat zum gerade erkennbaren Auftreten des dem Benzylbenzoat zugehörigen sekundären tg-δ-Maximums führen würde, jedenfalls unterhalb 50 Gew%, u. E. wohl bei ca. 40 Gew.% Benzylbenzoat liegt. Diese Konzentration würde demnach bereits einer vollständigen Solvatisierung des Polymeren und damit der Zusammensetzung des Solvat-Komplexes in erster Näherung entsprechen[2]). Die Tatsache, daß auch oberhalb der kritischen Konzentration mit wachsendem Gehalt an Weichmacher eine Herabsetzung der DK-Dispersions-Temperatur beobachtet wird (s. Abb. 2), läßt sich zwanglos

[2]) In erster Näherung deshalb, weil Unregelmäßigkeiten im Aufbau des Polymeren (Verzweigungsstellen etc.) eine gewisse Diskrepanz zwischen dem beobachtbaren und dem idealen Verhältnis des Weichmachers zum Polymeren bedingen können.

so deuten, daß die in diesem Konzentrationsbereich vorliegende Lösung des solvatisierten Polymeren im überschüssigen Weichmacher mit zunehmendem Gehalt an letzterem „verdünnt" und damit weniger viskos wird. Mit abnehmender Viskosität dieser Lösung wird dann die DK-Dispersion zu niederen Temperaturen hin verschoben.

II.

Wie eingangs bereits erwähnt, hatte sich bei der rheologischen Untersuchung einiger PVC/Weichmacher-Systeme für jedes System eine Weichmacher-Konzentration als besonders charakteristisch herausgestellt, und zwar insofern, als oberhalb dieser bestimmten Konzentration ein Überschneiden der rheologischen Erwärmungs- und Abkühlungskurve[3]) beobachtet wurde, während unterhalb derselben dieser Effekt nicht auftrat.

Das eigentlich Wesentliche an dieser Beobachtung war nun, daß in der Reihe der in die Untersuchung einbezogenen homologen Phthalsäureester dieser charakteristische Weichmachergehalt stets bei der gleichen molaren Konzentration, und zwar bei 14–16 Grundmol% Phthalsäureester[4]) lag, unabhängig davon, ob Dimethylphthalat oder Di-n-octylphthalat als Weichmacher eingesetzt wurde. Das System PVC/Trikresylphosphat zeigte den gleichen Effekt bei der etwas höheren Konzentration von etwa 20 Grundmol% Trikresylphosphat.

Der geschilderte Sachverhalt führte uns zu der Ansicht, daß die gefundenen Konzentrationsverhältnisse stöchiometrischer Art sind, etwa in dem Sinne, daß bei der Bildung des Solvates jeweils eine bestimmte, wohl definierte Zahl von Polyvinylchlorid-Grundeinheiten von einer Weichmacher-Molekel assoziativ gebunden werden.

Solche Vorstellungen würden übereinstimmen mit denen, die von K. Heß und Mitarbeitern über die Wechselwirkung zwischen Zellulose bzw. Zellulosederivaten und Lösungsmitteln geäußert wurden (5). Diese Autoren konnten ihre Auffassung durch röntgenographischen Nachweis z. B. von Verbindungen Trinitrozellulose/Aceton (5) und Trinitrozellulose/Campher (6) stützen.

Rheologischen Untersuchungen an hochkonsistenten nicht-Newtonschen Stoffen, wie sie von uns durchgeführt wurden, haftet nun im allgemeinen der bekannte Nachteil an, daß die experimentellen Ergebnisse sich wegen des undefinierten Geschwindigkeitsgefälles und anderer prinzipieller Mängel sich nicht in Form physikalisch-chemischer Konstanten ausdrücken lassen. Dieser Umstand pflegt die Auswertung und Deutung solcher Messungen mit gewissen Unwägbarkeiten zu belasten.

Die von uns gezogenen Schlußfolgerungen bedurften daher der Bestätigung durch eine zweite, von der ersten unabhängige experimentelle Methode.

Nun konnten wir bereits zeigen[5]), daß im System PVC/Trikresylphosphat und PVC/Dioctylphthalat die in der Literatur vorgefundenen dielektrischen Meßdaten (1), (2) mit den rheologischen Untersuchungen insofern übereinstimmen, als diejenige Weichmacherkonzentration, bei der die erste Andeutung des dem nicht als Solvat gebundenen Weichmacher zuzuschreibenden tg-δ-Maximums zu erkennen ist, praktisch identisch ist mit der aus den rheologischen Versuchsergebnissen abgelesenen charakteristischen Weichmacherkonzentration von 20 bzw. 15 Grundmol%. Weiterhin konnten wir an Hand eigener tg-δ-Messungen das gleiche auch für das System PVC-Dimethylphthalat nachweisen. Wir meinen jedoch, durch Untersuchung weiterer PVC/Weichmacher-Systeme und systematische Variierung der chemischen Konstitution der dabei als Weichmacher eingesetzten Verbindungen zu einer genaueren Kenntnis der zwischen dem Polymeren und den Weichmachern sich abspielenden Vorgänge kommen zu können.

III.

Die im folgenden mitgeteilten dielektrischen Messungen wurden mit dem Dekameter Typ DK 05 der Fa. Slevogt, Weilheim/Obb., durchgeführt.

Die einzelnen Proben wurden vorbereitet, indem der kalt angerührte PVC-Weichmacher-Brei (1% bas. Bleisulfat wurde in allen Fällen als Hitzestabilisator zugegeben) in einen auf Geliertemperatur[6]) geheizten Laborkneter von ca. 50 cm³ Fassungsvermögen gefüllt und im geschlossenen Kneter ca. 5 Minuten lang bearbeitet wurde. Je nach Weichmachermenge erhielten wir dabei ein rieselfähiges krümeliges Produkt oder eine zusammengeflossene homogene Masse. Im einen wie im anderen Fall wurde daraus in einer geschlossenen Form bei 145° C eine Folie von 1 mm Dicke gepreßt, die dann zur tg-δ-Messung benutzt wurde.

Sämtliche Messungen wurden bei 10^5 Hz vorgenommen. Die Temperaturfunktion des tg-δ-Wertes wurde jeweils an ein und derselben Materialprobe bestimmt. Dies ist deshalb zu betonen, weil die hergestellten Folien keine völlig glatte Oberfläche aufweisen und zudem auch nicht ganz frei von Lufteinschlüssen waren. Hierdurch wird zweifellos ein systematischer Fehler in die zahlenmäßigen Meßergebnisse hereingetragen, der nach unseren Erfahrungen in ungünstigen Fällen die Größe von $\pm$ 10% des Meßwertes erreichen kann. Da jedoch die Temperaturfunktion – wie gesagt – an je einer Materialprobe bestimmt wurde und letztere während der gesamten Versuchsdauer im Meßkondensator belassen werden konnte, wird die Form der Kurven tg δ-$f(t)$ durch die Unvollkommenheit der Materialproben nicht beeinflußt.

Die Abb. 3 und 4 geben die am System PVC/Diäthylphthalat und PVC/Dibutyl-

[3]) Näheres hierüber s. 1. Mitteilung.

[4]) Im Rahmen der gleichen Untersuchung deutete sich eine zweite charakteristische Konzentration beim Phthalsäureestergehalt von 7–8 Grundmol% an, doch reichen die bisherigen experimentellen Daten nicht aus, um hierüber etwas Bestimmtes sagen zu können.

[5]) s. 1. Mitteilung.

[6]) Bei den Phthalsäureestern war die zur vollständigen Gelierung notwendige Temperatur aus den vorangegangenen Untersuchungen bekannt (Lösungspunkt), bei den anderen als Weichmacher eingesetzten Verbindungen gaben qualitative Vorversuche Aufschluß über die notwendige Geliertemperatur.

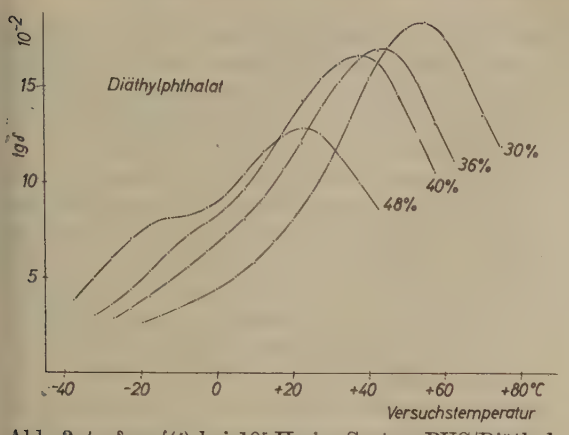


Abb. 3. tg $\delta = f(t)$ bei 10^5 Hz im System PVC/Diäthylphthalat. Parameter: Gehalt an Diäthylphthalat in Gew.%

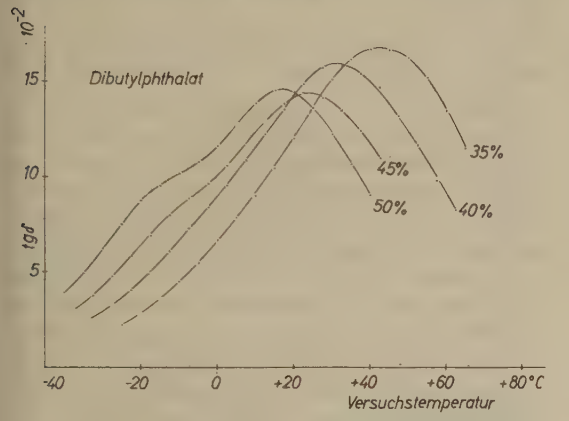


Abb. 4. tg $\delta = f(t)$ bei 10^5 Hz im System PVC/Dibutylphthalat. Parameter: Gehalt an Dibutylphthalat in Gew.%

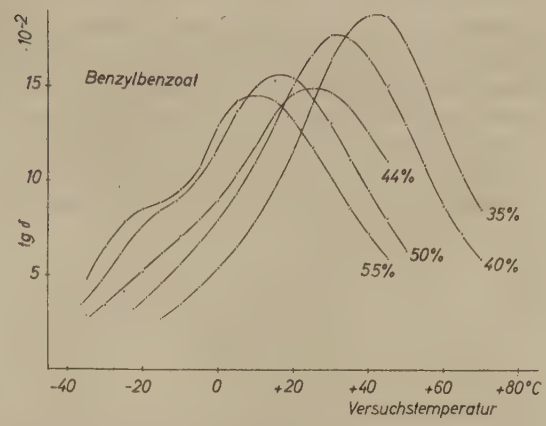


Abb. 5. tg $\delta = f(t)$ bei 10^5 Hz im System PVC/Benzylbenzoat. Parameter: Gehalt an Benzylbenzoat in Gew.%

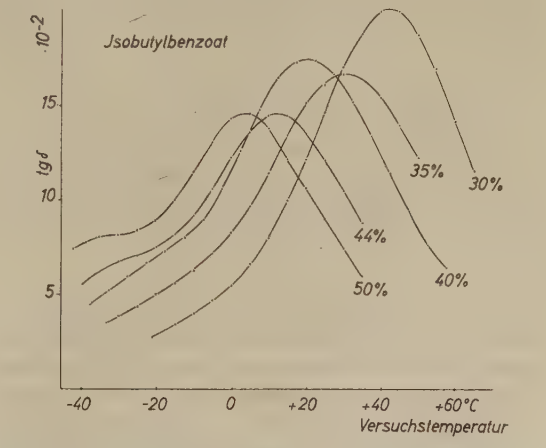


Abb. 6. tg $\delta = f(t)$ bei 10^5 Hz im System PVC/Isobutylbenzoat. Parameter: Gehalt an Isobutylbenzoat in Gew.%

phthalat erhaltenen Ergebnisse wieder, die als Ergänzung gedacht sind zu den bereits vorliegenden Messungen an PVC/Dimethylphthalat und PVC/Dioctylphthalat. In der Variierung der Weichmacher-Konzentration haben wir uns darauf beschränkt, nur den verhältnismäßig engen Bereich zu umfassen, innerhalb dessen das Erscheinen des sekundären tg δ-Maximums erkennbar wird. Die in Abschnitt I besprochene „kritische" Weichmacherkonzentration liegt – unter der Annahme, daß keine merkliche Dissoziation des Solvates PVC-Weichmacher stattfindet – zwischen 36 und 39 Gew.% Diäthylphthalat bzw. zwischen 40 und 44% Dibutylphthalat und entspricht damit wieder einer molaren Konzentration an Weichmacher von etwa 15 Gundmol%. Wie die Tabelle erkennen läßt, fügt sich dies Ergebnis sehr gut in das bisherige Bild ein und bestärkt uns in der Vermutung, daß die Konzentration von ca. 15 Grundmol% bei Phthalsäureestern der vollständigen Solvatation des PVC ent-

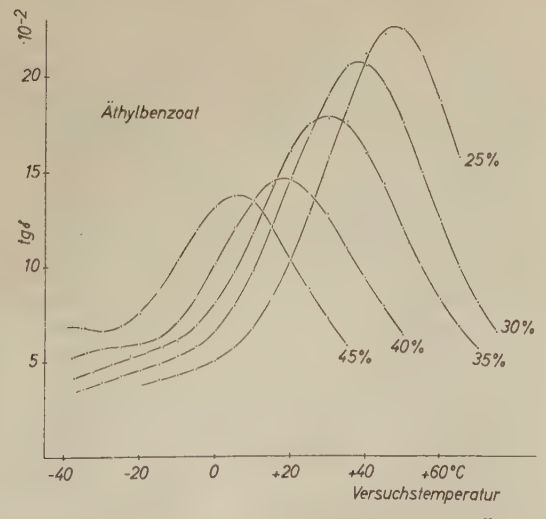


Abb. 7. tg $\delta = f(t)$ bei 10^5 Hz im System PVC/Äthylbenzoat. Parameter: Gehalt an Äthylbenzoat in Gew.%

spricht, daß also – mit anderen Worten – das Verhältnis Phthalsäuremolekeln : PVC-Grundeinheiten bei vollständiger Solvation etwa 1 : 6 beträgt.

In den Abb. 5–8 sind die an Benzoesäureestern als Weichmacher erhaltenen Meßdaten dargestellt.

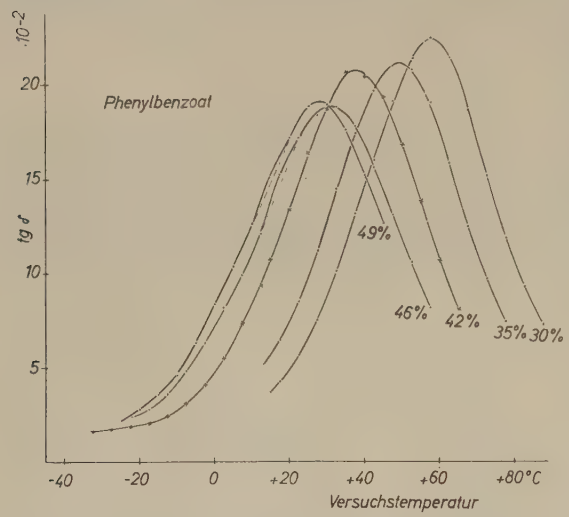


Abb. 8. tg $\delta = f(t)$ bei 10^5 Hz im System PVC/Phenylbenzoat. Parameter: Gehalt an Phenylbenzoat in Gew.%

Zur Abb. 8 ist dabei zu bemerken, daß hier keine höheren Weichmacherkonzentrationen untersucht werden konnten, weil ein Teil des Benzoesäurephenylesters (F. 70° C) bei höheren Konzentrationen als 46–49 Gew.% innerhalb der Folie und an deren Oberfläche auskristallisierte. Bei niederen Konzentrationen wurde diese Erscheinung nicht beobachtet. Dies läßt in Verbindung mit der Tatsache, daß bei 46 Gew.% dieses Weichmachers gerade eine schwache Andeutung des sekundären tg-δ-Maximums erkennbar wird, den Schluß zu, daß die kritische Konzentration hier zwischen 42 und 46 Gew.% liegt.

Im übrigen wird aus Tab. 1 ersichtlich, daß bei allen untersuchten Benzoesäureestern die gleiche kritische Konzentration gefunden wurde, die jedoch mit 20 Grundmol% höher liegt als bei den Phthalsäureestern, so daß das Verhältnis Benzoesäureester-Molekeln/PVC-Grundeinheiten bei völliger Solvatation etwa 1 : 4 beträgt. Das gleiche Verhältnis ergibt sich für das System PVC-Trikresylphosphat aus den oben erwähnten Messungen von F. Würstlin, sofern man die Annahme einer Dissoziation des Solvat-Komplexes fallen läßt.

Wir glauben nun, diese Ergebnisse so verstehen zu dürfen, daß die Zahl der Estergruppen in den jeweiligen Verbindungen maßgebend ist für die Zahl der abzusättigenden PVC-Grundeinheiten. Die Tatsache, daß im o-Phthalsäureester die beiden benachbarten Gruppen sich gegenseitig teilweise abschirmen, erklärt dann leicht, daß hier nicht 2×4, sondern nur 6 PVC-Grundeinheiten pro Weichmachermolekel solvatisiert werden können. Entsprechend wird man erwarten, daß bei sterischer Abschirmung der Estergruppe im Benzoesäureester die Zahl der pro Weichmachermolekel solvatisierbaren PVC-Grundeinheiten erniedrigt wird. Ein Phenyl- oder Benzylrest scheint in dieser Richtung jedoch noch nicht wirksam zu sein.

Überraschend sind die mit Benzophenon als Weichmacher erhaltenen Resultate (Abb. 9). Hier liegt die kritische Konzentration

Tabelle 1
Kritische Weichmacher-Konzentration

Weichmacher in PVC	Molgewicht	rheologisch gemessen Gew.%	rheologisch gemessen Mol%	dielektrisch gemessen Gew.%	dielektrisch gemessen Mol%
Dimethylphthalat	194	$\gtrapprox$ 35	$\gtrapprox$ 14,8	34–36*)	14,2–14,8
Diäthylphthalat	222	35–38	13,1–14,7	36–39	13,6–15,3
Di-n-butylphthalat	278	40–43	13,0–14,5	40–44	13,0–15,0
Di-2-äthylhexylphthalat	390	—	—	50–55 (2)*)	13,8–16,3
Di-n-octylphthalat	390	50–54	13,8–15,8	—	—
Äthylbenzoat	150	—	—	35–39	18,3–21,0**)
Isobutylbenzoat	178	—	—	40–43	19,0–20,9**)
Phenylbenzoat	198	—	—	42–46	18,6–21,2
Benzylbenzoat	212	—	—	44–48	18,8–21,3**)
Trikresylphosphat	368	$\lessapprox$ 60	$\lessapprox$ 20,3	60–65 (1)*)	20,3–23,9
Acetophenon	120	—	—	ca. 24 (?)	ca. 14 (?)
Benzophenon	182	—	—	32–35	13,9–15,6
Weichmacher in Polyvinylacetat					
Benzylbenzoat	212	—	—	ca. 40 (3)	ca. 21

*) Siehe 1. Mitteilung.

**) Bei genauerer Betrachtung der zugehörigen Abbildungen haben wir den Eindruck, daß die kritische Konzentration bei diesen Weichmachern an der unteren Grenze des angegebenen Konzentrationsbereichs liegt.

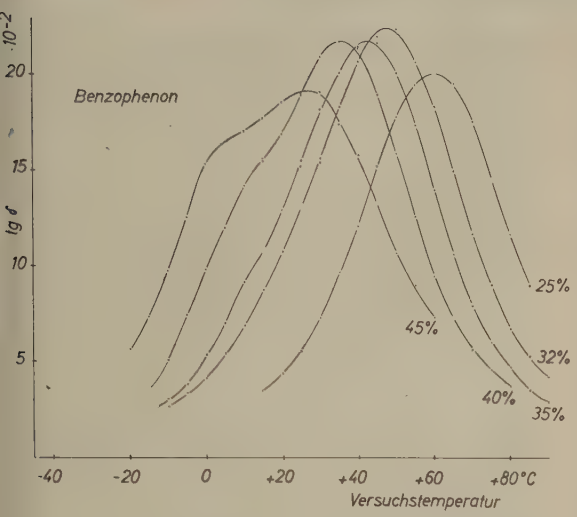


Abb. 9. tg $\delta = f(t)$ bei 10^5 Hz im System PVC/Benzophenon. Parameter: Gehalt an Benzophenon in Gew.%

wieder bei ca. 15 Grundmol%. Will man dies im Sinne des oben Gesagten deuten, so muß man wohl annehmen, daß die C = O-Gruppe im Benzophenon, die im Vergleich zu einer Estergruppe zweifellos räumlich etwas freier zugänglich ist, in der Lage ist, mit der entsprechend größeren Zahl von PVC-Grundeinheiten in Wechselwirkung zu treten.

Nicht ganz eindeutig erscheinen die in Abb. 10 dargestellten, am System PVC-Acetophenon gewonnenen Ergebnisse. Hier

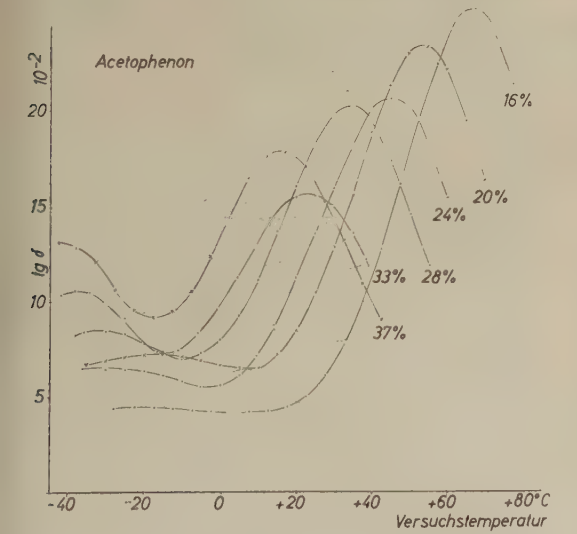


Abb. 10. tg $\delta = f(t)$ bei 10^5 Hz im System PVC/Acetophenon. Parameter: Gehalt an Acetophenon in Gew.%

ist nämlich eine kritische Konzentration nicht mit Sicherheit anzugeben. Das bei hoher Acetophenon-Konzentration sehr ausgeprägte tg-δ-Maximum des freien Weichmachers verliert bis herab zur Konzentration von 28 Gew.% Acetophenon schnell an Höhe, nimmt dann aber von 24–16 Gew.% in seiner Höhe nur sehr langsam ab. Nun ist die homogene Verteilung so geringer Mengen eines leicht flüchtigen Weichmachers im PVC recht schwierig, und es besteht daher u. E. die Möglichkeit, daß das oben beschriebene Verteilungsverfahren in den vorliegenden Fällen nicht zu völlig homogener Weichmacherverteilung geführt hat. Dadurch könnte auch bei niedrigen Acetophenonkonzentrationen – unterhalb der eigentlichen kritischen Konzentration – stellenweise eine geringe Menge freier Aceto-phenon-Molekeln im Material vorhanden sein, die dann zum Erscheinen des sehr flachen sekundären tg δ-Maximums den Anlaß geben. Immerhin läßt sich an Hand der Abb. 10 wohl sagen, daß die kritische Konzentration unterhalb 28 Gew.%, wahrscheinlich um 24 Gew.% Acetophenon liegt.

In der Tabelle wurden auch die am System Polyvinylacetat/Benzylbenzoat von F. Würstlin (3) durchgeführten tg δ-Messungen (s. Abb. 1) ausgewertet. Dabei fällt auf, daß die kritische Konzentration, die hier bei ca. 40 Gew.% Benzylbenzoat liegt[7]), einem molaren Verhältnis Benzylbenzoat : Polyvinylacetateinheiten von wiederum etwa 1 : 4 entspricht. Freilich mag man aus solchem Einzelfall noch keine Schlüsse ziehen, doch wird ein Vergleich der beim PVC vorgefundenen Verhältnisse mit Ergebnissen, die an entsprechenden Polyvinylacetat/Weichmacher-Systemen gewonnen wurden, unter Umständen wesentliche Aufschlüsse liefern. Untersuchungen in dieser Richtung wurden von uns eingeleitet.

Dielektrische Messungen an Systemen aus PVC und Trialkylphosphaten, die von uns unternommen wurden, ließen leider nicht die Bestimmung einer kritischen Weichmacher-Konzentration zu, da das primäre, dem PVC zugehörige tg δ-Maximum in allen Fällen mehr oder weniger stark durch den hier schon bei relativ niedrigen Temperaturen beginnenden Leitfähigkeitsanstieg des tg δ-Wertes verdeckt wurde. Wir sind jedoch der Ansicht, daß gerade in solchen Fällen die rheologische Bestimmung der kritischen Tem-

[7]) Die in Abb. 1 enthaltene, einem Benzylbenzoatgehalt von 40 Gew.% entsprechende Kurve zeigt am linken unteren Ende eine recht geringe Ausbuchtung, von der zwar nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, daß sie realer Natur ist, doch läßt die relativ starke seitliche Ausbuchtung der 50 Gew.% Benzylbenzoat entsprechenden Kurve vermuten, daß die kritische Konzentration nicht wesentlich oberhalb 40 Gew.% liegen wird.

peratur wertvoll sein wird; darüber hinaus möchten wir feststellen, daß durch die hier geschilderte Übereinstimmung zwischen Ergebnissen der rheologischen und der dielektrischen Untersuchungsmethode die früher[8]) ausführlich geschilderte Bestimmung des „Lösungspunktes" wesentlich an Zuverlässigkeit und damit an Bedeutung gewinnt.

Den Herren Dr. K. Andresen und Dr. F. Glander sei an dieser Stelle besonders gedankt für ihr stets wohlwollendes und förderndes Interesse, das sie sowohl diesen als auch den vorangegangenen Untersuchungen entgegenbrachten.

Zusammenfassung

Die in unserer 1. Mitteilung auf Grund rheologischer Untersuchungen ausgesprochene Vermutung, nach der die Wechselwirkung zwischen PVC und Weichmachern als Assoziation je einer Weichmachermolekel mit einer bestimmten Zahl von Vinylchlorid-Einheiten zu deuten ist, wird in der vorliegenden Mitteilung an Hand von tg δ-Messungen weiter ausgeführt.

Im einzelnen wird gezeigt, daß bei allen untersuchten homologen Phthalsäureestern als PVC-Weichmacher die auf rheologischem Weg bestimmte charakteristische Konzentration von ca. 15 Mol% Phthalsäureester im Rahmen der experimentellen Genauigkeit identisch ist mit der auf dielektrischem Wege bestimmten kritischen Phthalsäureester-Konzentration. Letztere wird dabei definiert als die jeweils höchste Konzentration an Weichmacher, bei der noch der gesamte Weichmacher als Solvat gebunden ist und daher das sekundäre, den freien Weichmacher-Molekeln zugehörige tg δ-Maximum noch nicht in Erscheinung tritt.

Benzoesäureester als Weichmacher in PVC zeigen eine dielektrisch bestimmte kritische Konzentration von 20 Mol%, während bei Benzophenon und wahrscheinlich auch Azetophenon dieselbe bei 15 Mol% liegt. Die früher zunächst nur an Phthalsäureestern gemachte Beobachtung, daß homologe Verbindungen als Weichmacher im PVC die gleiche kritische Konzentration zeigen, wird damit auch auf diese Verbindungen erweitert.

Die genannten Ergebnisse werden so gedeutet, daß die kritische Weichmacher-Konzentration einer vollständigen Solvatation des Polymeren und damit der Zusammensetzung des Solvates entspricht. Ein Molekül Benzoesäureester als Weichmacher vermag demnach 4 PVC-Grundeinheiten assoziativ zu binden, während Phthalsäureester und Benzophenon-Molekeln sich mit je 6 PVC-Grundeinheiten vereinigen können.

[8]) Siehe 1. Mitteilung.

Schrifttum

1) Würstlin, F., Kolloid-Z. **113**, 18 (1949).
2) Wolf, K., Kunststoffe **41**, 89 (1951).
3) Würstlin, F., Kolloid-Z. **120**, 94 (1951).
4) Jenckel, E., Kunststoffe **42**, 7 (1952).
5) Trogus, C., T. Tomonari und K. Heß, Z. phys. Chem. B. **16**, 351 (1932).
6) Heß, K., T. Tomonari und C. Trogus, Z. phys. Chem. B. **16**, 374 (1932).

Aus dem Centraal-Laboratorium T.N.O., Delft (Holland)

Molekulare Deutung sekundärer Dämpfungsmaxima

Bewegungen von Atomgruppen in Polymethacrylaten im Glaszustand

Von J. Heijboer[1])

Mit 22 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Februar 1956)

1. Einführung

In diesem Aufsatz werden molekulare Bewegungen mit Hilfe von mechanischen Messungen in einem breiten Frequenzbereich untersucht. Wir beschränken uns auf Polymere im Glaszustand, bei denen die Drehbarkeit der Hauptkette ausgeschaltet ist.

Zuerst müssen wir uns fragen, wie molekulare Bewegungen in den mechanischen Eigenschaften zum Ausdruck kommen. Wir werden uns vor allem mit der Dämpfung befassen, da sich für diese Eigenschaft der Zusammenhang am leichtesten formulieren läßt. Wenn man die Dämpfung eines Materiales als Funktion der Frequenz aufträgt, erhält man eine Kurve mit verschiedenen Maxima. Anders ausgedrückt: Das Dämpfungsspektrum besitzt Absorptionsbanden. Man muß nun auffinden, welche molekulare Bewegung für eine bestimmte Absorptionsbande verantwortlich ist. Wir werden die Lösung einer solchen Fragestellung an zwei Beispielen erläutern: a) am sekundären Maximum von Polymethylmethacrylat und b) am sogenannten Cyclohexylmaximum, wobei die Ursache der Dämpfung im ersten Falle der sterisch behinderten Rotationsbewegung der Methoxycarbonylgruppe und im zweiten Falle dem Umklappen des Cyclohexylringes zugeschrieben werden muß. Angesichts des direkten Zusammenhanges zwischen Molekularbewegung und Dämpfungsmaximum (Absorptionsbande) kann man von „mechanischer Spektroskopie" sprechen.

Die zwei wichtigsten Hilfsmittel für die molekulare Deutung sind:

[1]) Dieser Aufsatz ist eine erweiterte Wiedergabe eines Vortrages gehalten anläßlich des dritten Aachener Kunststoff-Kolloquiums am 14. Oktober 1955.

1. Das Vergleichen mechanischer und elektrischer Dämpfung.
2. Schrittweise Variation der chemischen Konstitution.

2. Meßmethoden

In zwei Frequenzbereichen wurde gemessen:

In der Umgebung von 1 Hz verwendeten wir freie Torsionsschwingungen und im Gebiet von 200 bis 6000 Hz Biegeschwingungen. Die Messungen in beiden Frequenzbereichen wurden jeweils an demselben Probestab ausgeführt, dessen Abmessungen $190 \times 7 \times 3{,}5$ mm betrugen. Im niederfrequenten Bereich wurde die Frequenz durch Veränderung des Trägheitsmomentes variiert, während die Dämpfung aus der Abnahme der Amplitude ermittelt wurde. Im hochfrequenten Bereich erhielten wir Resultate bei verschiedenen Frequenzen durch Messung mehrerer Schwingungsformen (bis zur dritten oder vierten Oberschwingung). Die Dämpfung wurde aus der Breite der Resonanzkurve ermittelt.
Als Maß für die Dämpfung wurde stets $\operatorname{tg}\delta$ verwendet. $\operatorname{tg}\delta$ hängt mit dem logarithmischen Dekrement Λ folgendermaßen zusammen:

$$\Lambda = \pi \operatorname{tg}\delta.$$

Für nähere Einzelheiten sei auf unsere erste Veröffentlichung verwiesen (1).

Die Messungen wurden unter Leitung von drs. P. Dekking in der physikalischen Abteilung des Centraal Laboratorium T.N.O. ausgeführt. Im einzelnen waren die Herren J. Seffelaar, D. B. Overbeek, L. Koot und C. J. Broeder mit den mechanischen Messungen und Herr J. Booy mit den elektrischen Messungen betraut.

3. Molekulare Bewegungen und mechanische Dämpfung

Betrachten wir zuerst Bewegungen von Atomgruppen und denken wir der Einfachheit halber an die Rotation. Die Gruppen schwingen in Potentialmulden mit einer Frequenz, die unter anderem durch die Form der jeweiligen Mulde bestimmt wird. Außerdem können die Gruppen von einer Mulde über einen Potentialberg in eine andere Mulde springen. Zwischen diesen Potentialmulden wird sich eine gewisse Gleichgewichtsverteilung einstellen. Sobald eine Spannung angelegt wird, wird sich im allgemeinen die relative Tiefe der Potentialmulden ändern. Die Bewegung in einer bestimmten Richtung wird bevorzugt, und die Verteilung über die Potentialmulden wird geändert. Die Einstellung des neuen Gleichgewichtes erfordert Zeit, wodurch die Erscheinung den Charakter eines Relaxationsvorganges erhält. Als Relaxationszeit τ definiert man diejenige Zeit, in der sich die Einstellung des neuen Gleichgewichtes zum $\left(1 - \frac{1}{e}\right)$-ten Teil vollzogen hat.

Betrachten wir die mechanische Formveränderung (Schwingung), so wird diese ebenfalls durch eine Zeit, die Schwingungsdauer, charakterisiert, die man variieren kann. Wenn die mechanische Formveränderung verglichen mit der molekularen Gleichgewichtseinstellung sehr schnell verläuft, also die Schwingungsdauer kurz gegen die Relaxationszeit ist, dann wird die Verteilung der Atomgruppen durch das mechanische Eingreifen nicht beeinflußt. Es tritt dann keine Energiedissipation und daher auch keine Dämpfung auf. Wenn hingegen die mechanische Bewegung verglichen mit der molekularen Gleichgewichtseinstellung langsam verläuft, die Schwingungsdauer also groß gegen die Relaxationszeit ist, dann kann die Gleichgewichtseinstellung ohne Mühe folgen, und es tritt wiederum keine Energiedissipation auf. Im Gebiet jedoch, in dem die mechanische Schwingungsdauer in die Umgebung der molekularen Relaxationszeit kommt, treten Verzögerungserscheinungen auf, und man erhält Energiedissipation. Daher durchläuft die Dämpfung in diesem Gebiete ein Maximum. Meistens wird die Dämpfung nicht als Funktion der Schwingungsdauer sondern als Funktion ihres reziproken Wertes, der Frequenz ν, aufgetragen. Abb. 1 gibt eine schematische

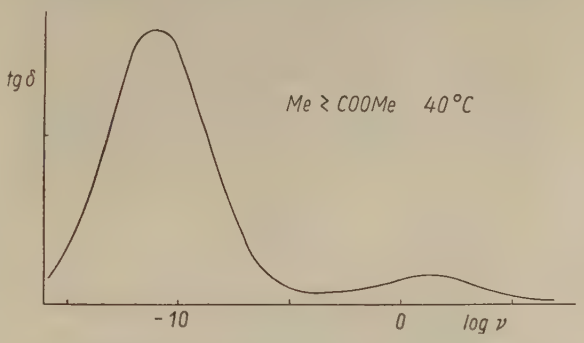


Abb. 1. Schematische Darstellung der Dämpfung als Funktion der Frequenz (logarithmisch) für Polymethylmethacrylat bei 40° C. – Der Kohlenwasserstoffteil der Hauptkette ist schematisch angedeutet durch das Zeichen ≻

Darstellung des Verlaufes der Dämpfung als Funktion der Frequenz für Poly(methylmethacrylat) bei 40° C. Das große Maximum hängt mit dem Auftreten der freien Drehbarkeit der Hauptkette zusammen. Links von diesem Maximum liegt das kautschukartige Gebiet. Bei den dazugehörigen großen Schwingungszeiten kann die Kettendrehung ohne weiteres folgen, rechts von genanntem Maximum befindet sich das harte glasartige Gebiet. Wegen der kurzen Zeiten verhalten sich die Kettenteile wie starre Gruppen, die nur um ihren Gleichgewichtszustand schwingen können. Das kleine sekundäre Maximum

wird im vierten Abschnitt ausführlich diskutiert.

Die Geschwindigkeit der Einstellung der Gleichgewichtsverteilung über die Potentialmulden hängt von der Höhe des Potentialberges ab, der überschritten werden muß, und von der Energie, mit der die Gruppen in der Potentialmulde schwingen.

Die Höhe des Potentialberges ist in erster Näherung von der Temperatur unabhängig. Die Energie, womit die Gruppen schwingen, ist jedoch der absoluten Temperatur proportional. Die Übergangswahrscheinlichkeit nimmt also bei steigender Temperatur rasch zu. Die Relaxationszeit τ ändert sich in erster Näherung mit der Temperatur nach dem Boltzmannschen Satz:

$$\tau = Ae^{U/RT}$$

Darin bedeutet U die Aktivierungsenergie. Mit der Relaxationszeit verändert sich auch die Lage des Dämpfungsmaximums. Die Dämpfung ist also außer von der Frequenz auch noch von der Temperatur abhängig. Besonders übersichtlich kann man die Dämpfung daher durch ein Schichtliniendiagramm darstellen, wobei man die Temperatur T und den Logarithmus der Frequenz ν auf den Achsen aufträgt. Die Höhenlinien sind dann Linien konstanter Dämpfung.

Abb. 2 stellt eine solche Höhenkarte dar, die die Dämpfung von Polymethylmethacrylat auf Grund unserer eigenen Messungen

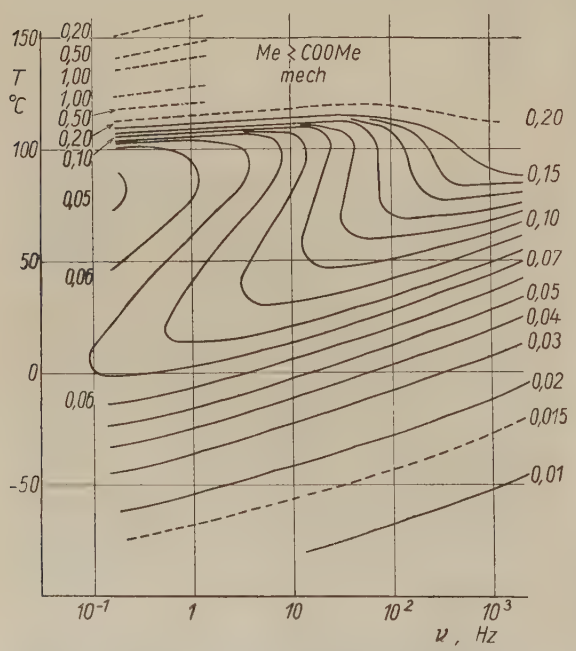


Abb. 2. Höhenschichtenkarte der mechanischen Dämpfung von Polymethylmethacrylat

skizziert. Das Hauptmaximum, das nur zu einem kleinen Teil angegeben werden kann, verläuft als ein hoher Bergrücken von links nach rechts. Die Temperatur nimmt für das Hauptmaximum mit steigender Frequenz langsam zu. (Aktivierungsenergie ungefähr 100 kcal/Mol.) Darunter wird das sekundäre Maximum als niedriger Ausläufer sichtbar. Aus der Lage des Ausläuferrückens berechnet man eine Aktivierungsenergie von ungefähr 18 kcal/Mol.

Meistens wird die Dämpfung in der Literatur als Funktion der Temperatur bei nicht völlig konstanter Frequenz gegeben. Man mißt nämlich am selben Probestab mit derselben Meßmethode. Da der Elastizitätsmodul mit zunehmender Temperatur abnimmt, nimmt dann auch die Meßfrequenz ab. Man bekommt dann einen schiefen Durchschnitt durch die räumliche Figur von log ν, T und tg δ. Da wir jedoch in einem breiten Frequenzgebiet gemessen haben, können wir die Dämpfung als Funktion der Temperatur bei wirklich konstanter Frequenz geben.

4. Das sekundäre mechanische Dämpfungsmaximum von Polymethylmethacrylat

4.1. Beschreibung des Maximums

Das Bestehen dieses Maximums folgt bereits aus Messungen von Lethersich (2) an Handelsprodukten. Nähere Einzelheiten findet man bei Wolf und Mitarbeitern (3), (4), Fukada (5), (6), Iwayanagi und Mitarbeitern (7–11), Hoff und Mitarbeitern (12), (13), Benbow (14), Becker (15), Piganiol (16) und Maxwell (17). Jenckel und Mitarbeiter (18) untersuchten den Einfluß von Lösungsmitteln auf dieses Maximum. Im Kunststoffeninstituut T.N.O. (1), (19) wurden die Auswirkungen schrittweiser chemischer Veränderungen auf das Dämpfungsmaximum untersucht.

Abb. 2 zeigt die Lage des Dämpfungsmaximums. Abb. 3 und 4 stellen Schnitte durch die räumliche Abb. 2 dar, parallel zur Temperaturachse bzw. zur Frequenzachse.

Bei der ersten Darstellungsweise [tg δ als $f(T)$] verschiebt sich bei steigender Frequenz das Nebenmaximum schneller nach höherer Temperatur als das Hauptmaximum. Bei 2000 Hz hat das Nebenmaximum das Hauptmaximum eingeholt.

Bei der zweiten Darstellungsweise [tg δ als $f(\log \nu)$] durchläuft das sekundäre Maximum den Meßbereich. Bei 20° C betritt es diesen von links und bei ungefähr 80° C verläßt es diesen rechts. Die Höhe des sekundären Ma-

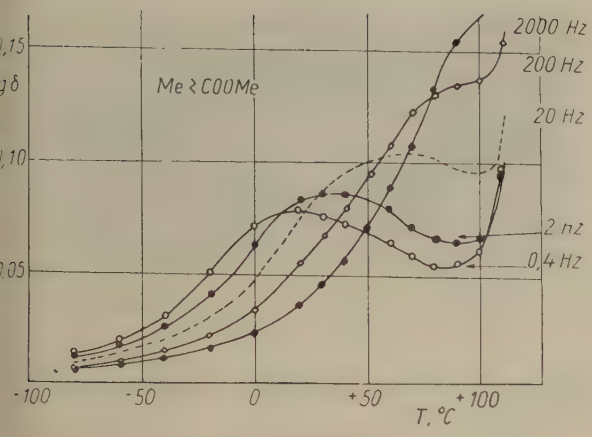


Abb. 3. Mechanische Dämpfung von Polymethylmethacrylat als Funktion der Temperatur für verschiedene Frequenzen

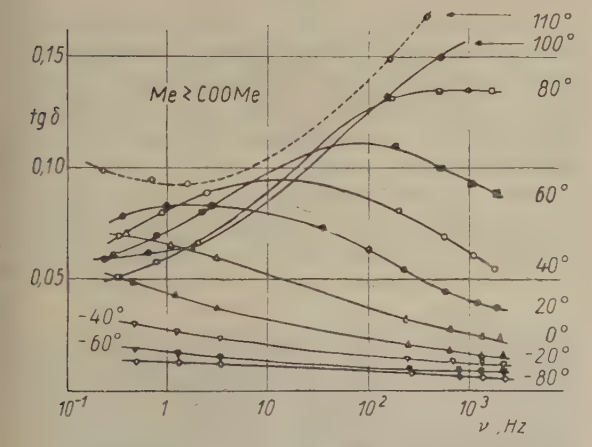


Abb. 4. Mechanische Dämpfung von Polymethylmethacrylat als Funktion der Frequenz für verschiedene Temperaturen

ximums nimmt mit der Temperatur zu. Bei ungefähr 110° C betritt das Hauptmaximum gerade das Meßgebiet, bei 120° C holt es das Nebenmaximum ein (letzteres ist nicht mehr sichtbar in Abb. 4).

Das primäre Maximum verschiebt sich offenkundig mit steigender Temperatur schneller nach rechts als das sekundäre Maximum. Das bedeutet, daß es hier nicht möglich ist, die Kurven auf eine reduzierte Temperatur zu beziehen, wie dies Ferry (20) und Tobolsky und Mitarbeiter (21) für das Hauptmaximum verschiedener Polymere mit Erfolg tun konnten. Dies ist stets der Fall, wenn man mit zwei verschiedenen molekularen Prozessen verschiedener Aktivierungsenergie zu tun hat.

Es würde zu weit führen, unsere Meßresultate mit denen aller anderen Autoren zu vergleichen. Es sei nur darauf hingewiesen, daß bis 80° C unsere Meßpunkte sehr gut an die von Schmieder und Wolf (4) und von Becker (15) anschließen.

4. 2. Vergleich mechanischer und elektrischer Dämpfung

Wir kommen nun zur Besprechung der molekularen Deutung des sekundären Maximums. Ein wichtiges Hilfsmittel ist hierbei der Vergleich der mechanischen und elektrischen Dämpfung.

Abb. 5 zeigt die Höhenschichtenkarte der elektrischen Dämpfung von Polymethylmethacrylat (eigene Messungen). Ein Vergleich mit Abb. 2 zeigt, daß Haupt- und Nebenmaximum vertauscht sind. Das mechanische Nebenmaximum liegt ungefähr an der Stelle des elektrischen Hauptmaximums, während das große mechanische Hauptmaximum nur ein sehr bescheidenes elektrisches Analogon besitzt, so klein, daß es leicht übersehen werden kann, wie dies bei Telfair (22) geschah. Die Existenz des elektrischen Nebenmaximums folgt bereits aus Messungen von Kobeko und Mitarbeitern (23). Es wurde erstmals ausführlich beschrieben von Deutsch, Hoff und Reddish (12). Die Aktivierungsenergie des mechanischen Nebenmaximums, berechnet aus Abb. 2, beträgt 18 kcal/Mol, die des elektrischen Hauptmaximums, in ziemlich guter Übereinstimmung damit, 21 kcal/Mol (aus Abb. 5).

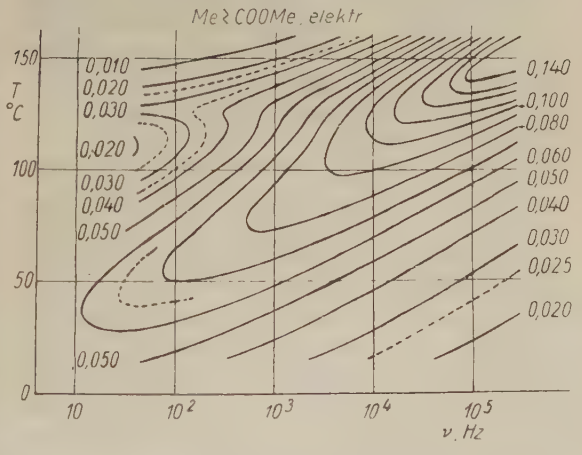
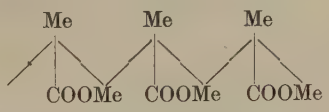


Abb. 5. Höhenschichtenkarte der elektrischen Dämpfung von Polymethylmethacrylat, initiiert mit Azo-bis-isobuttersäurenitril.

Eine Betrachtung des molekularen Baues von Polymethylmethacrylat kann die Vertauschung der beiden Maxima zwanglos erklären. Die Struktur der Polymerkette läßt

sich schematisch andeuten durch



oder kürzer durch Me ≻ COOMe[1]).

Sie enthält:

1. einen schwach polaren Teil: die Hauptkette mit den starr verbundenen Methylgruppen, und
2. einen stark polaren Teil: die Methoxycarbonyl-Seitengruppen.

Zweifellos muß das mechanische Hauptmaximum der Bewegung von Gliedern der Hauptkette zugeschrieben werden. Die Bewegung der Hauptkette wird jedoch elektrisch nur von geringem Einfluß sein, wenn man annimmt, daß die Methoxycarbonylgruppen bereits früher beweglich waren. Der Bewegung der polaren Methoxycarbonylgruppen muß man gerade das elektrische Hauptmaximum zuschreiben, während diese Bewegung mechanisch einen wesentlich geringeren Einfluß haben wird als die Bewegung der Hauptkette. Hieraus folgt, daß das sekundäre mechanische Maximum auf die Bewegung der Methoxycarbonyl-Seitengruppe zurückgeführt werden muß, wie durch verschiedene Untersucher festgestellt wurde (1), (10), (12).

Eine starke Stütze dieser Auffassung (12) ergibt sich durch Vergleich der Höhenschichtenkarte der elektrischen und mechanischen Dämpfung von Polymethylchloracrylat Cl ≻ COOMe[2]). In diesem Polymer ist auch die Hauptkette polar; deshalb wird jetzt das mechanische Hauptmaximum auch elektrisch als das bedeutendste gefunden.

4. 3. Der Einfluß chemischer Modifikationen

Trotzdem nach obigem das Nebenmaximum mit Sicherheit der Bewegung der Methoxycarbonylgruppe zugeschrieben werden muß, bleibt die nähere Vorstellung des molekularen Mechanismus noch ziemlich undeutlich (1), (11), (13). Wir (1) haben festgestellt, daß außer der Bewegung der polaren Gruppe noch die Anwesenheit der Methylgruppe an der Hauptkette für die Existenz des Maximums wesentlich ist.

Hier soll nun besprochen werden, auf welche Weise Messungen an durch Copolymerisation modifizierten Polymethacrylaten zusammen mit dem Studium von Molekülmodellen einen näheren Einblick in den molekularen Mechanismus des sekundären Maximums gewähren können.

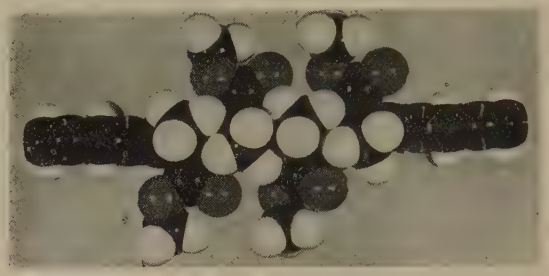


Abb. 6. Molekülmodell von Polymethylmethacrylat. Vier Monomer-Einheiten

Abb. 6 zeigt das Molekülmodell von Polymethylmethacrylat, wobei 4 Monomereinheiten wiedergegeben sind. Aus diesem Modell ersieht man, daß die Rotation einer Methoxycarbonylgruppe stark gehindert wird durch die an der Hauptkette gebundenen Methylgruppen benachbarter Glieder. Diese sterische Hinderung bildet den Potentialberg, der für das Auftreten eines Dämpfungsmaximums notwendig ist. Ist diese Annahme richtig, so darf das Dämpfungsmaximum nicht auftreten bei Polymethylacrylat ≻ COOMe. Wie man aus dem Molekülmodell von Abb. 7 ersieht, ist die sterische Hinderung der Rotation der Methoxycarbonylgruppe durch Substitution der Methylgruppe an der Hauptkette durch das kleinere Wasserstoffatom nun weggefallen.

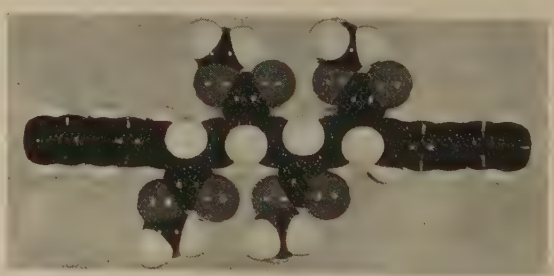


Abb. 7. Molekülmodell von Polymethylacrylat. Vier Monomer-Einheiten

Es ist nicht möglich, das Verschwinden des sekundären Maximums für Polymethylacrylat festzustellen, da für diesen Stoff das Hauptmaximum in das betreffende Meßgebiet fällt. [Durch Ersetzen der Methylgruppe durch das Wasserstoffatom ist auch die sterische Hinderung der Rotation der Hauptkette viel geringer geworden, so daß der Übergang nach dem kautschukelastischen Zustand ungefähr 100° C tiefer zu liegen kommt (24).] Es ist jedoch möglich, den

[2]) Der Kohlen-Wasserstoffteil der Hauptkette ist schematisch angedeutet durch das Zeichen ≻.

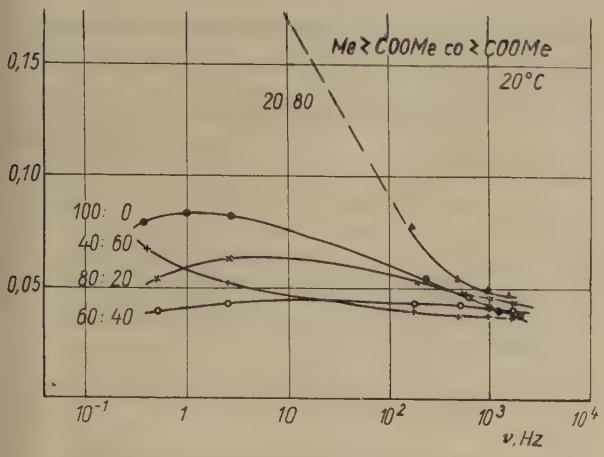


Abb. 8. Sekundäres mechanisches Dämpfungsmaximum: Effekt des Wegfallens der sterischen Rotationsbehinderung der Carboxymethylgruppe: Copolymerisation mit Methylacrylat. 20° C

Effekt an Copolymeren nachzuweisen, wie in Abb. 8 gezeigt[3]). Man sieht, daß das sekundäre Maximum durch Copolymerisation stark gedrückt wird und sich ein wenig nach höheren Frequenzen verschiebt. (Bei 60 Gewichtsprozent Methylacrylat verschiebt sich das Hauptmaximum in das Meßgebiet.) Hiermit ist bewiesen, daß die sterische Hinderung durch die Methylgruppe wesentlich ist für die Existenz des sekundären mechanischen Dämpfungsmaximums. Wird die Methylgruppe durch ein ungefähr gleich großes Chloratom ersetzt, so entsteht auch ein analoges Dämpfungsmaximum (12).

Man darf erwarten, daß durch Anhängen einer schweren starren Gruppe an die Methoxycarbonylgruppe die Bewegung der letzteren stark gehindert, doch nicht unmöglich ge-

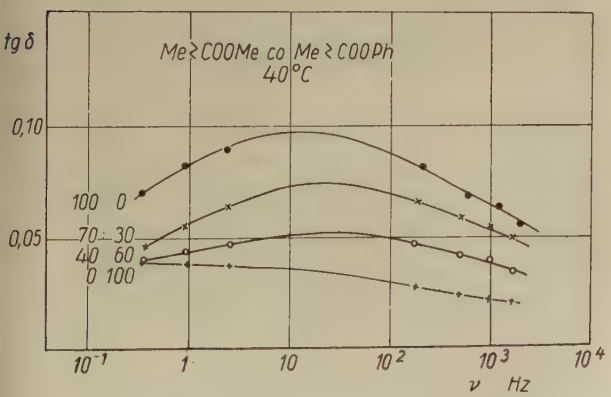


Abb. 9. Sekundäres mechanisches Dämpfungsmaximum: Einfluß einer schweren starren Seitengruppe: Copolymerisation mit Phenylmethacrylat. 40° C

[3]) Die Zusammensetzung ist hier und in den anderen Fällen in Gewichtsteilen angegeben.

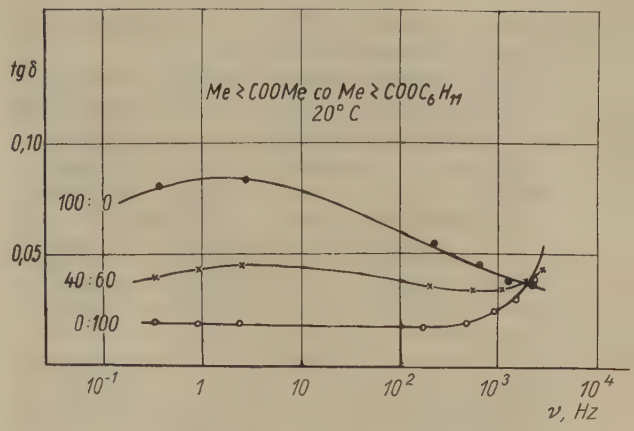


Abb. 10. Sekundäres mechanisches Dämpfungsmaximum: Einfluß einer großen Seitengruppe: Copolymerisation mit Cyclohexylmethacrylat. 20° C

macht wird. Dann müßte also das sekundäre Dämpfungsmaximum verschwinden. Daß dies wirklich so ist, beweisen Abb. 9 und 10 für die Phenoxycarbonyl- und die Cyclohexyloxycarbonylgruppe: In beiden Fällen ist bereits bei 60 Gewichtsprozent Comonomer das Maximum stark gedrückt.

Für Polycyclohexylmethacrylat weichen unsere Resultate von denen von Hoff u. a. (13) ab, die meinen, daß für dieses Material der molekulare Mechanismus des sekundären Maximums lediglich einigermaßen unterdrückt sei. Nach unseren Messungen ist diese Bewegung fast völlig gehindert. Diese Auffassung wird durch rezente elektrische Dämpfungsmessungen bestätigt.

Sowohl für Polyphenylmethacrylat als auch für Polycyclohexylmethacrylat entsteht ein neues Maximum: im ersteren Fall im niederfrequenten Bereich, im zweiten Fall

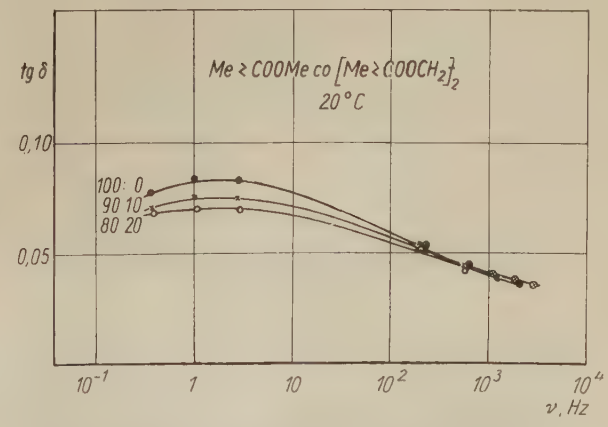


Abb. 11. Sekundäres mechanisches Dämpfungsmaximum: Effekt von Brückenbildung: Copolymerisation mit Äthylendimethacrylat. 20° C

im hochfrequenten Bereich. Das letztere soll unter 5. besprochen werden.

Wir müssen erwarten, daß die Bewegung der Methoxycarbonylgruppe nur wenig durch das Einführen von Brücken beeinflußt wird. Wirklich hat Copolymerisation mit kleinen Mengen Äthylendimethacrylat (Glycoldimethacrylat) nur geringen Einfluß, wie aus Abb. 11 ersichtlich. Nur insofern Methoxycarbonylgruppen durch Brücken ersetzt sind, wird die Bewegungsmöglichkeit naturgemäß aufgehoben.

Es ist auch möglich, die Bewegung der Seitengruppe durch erhöhte Polarität zu blockieren, wie Abb. 12 für Copolymere mit N-Methylmethacrylamid zeigt. Hier ist das Sauerstoffatom ersetzt durch stark polare NH. Dasselbe Resultat erhielten wir durch Copolymerisation mit der polaren Methacrylsäure.

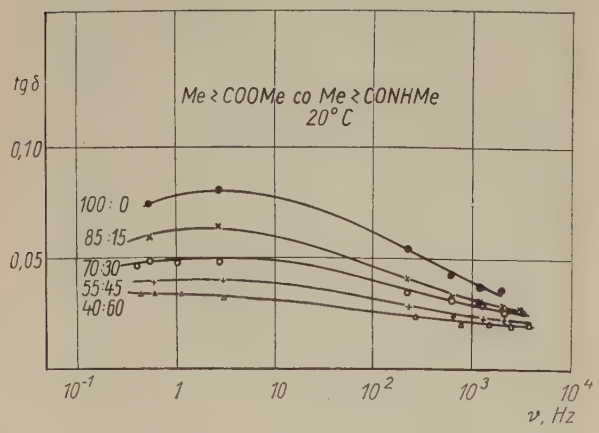


Abb. 12. Sekundäres mechanisches Dämpfungsmaximum: Effekt polarer Gruppen: Copolymerisation mit N-Methylmethacrylamid. 20° C

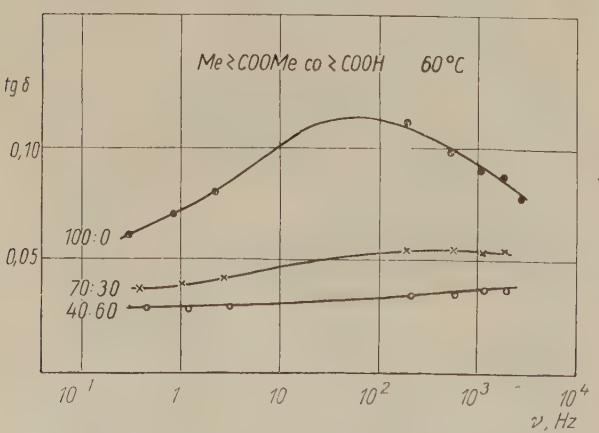


Abb. 13. Sekundäres mechanisches Dämpfungsmaximum: Effekt der Kombination Polarität + Wegfallen der Rotationsbehinderung: Copolymerisation mit Acrylsäure. 60° C

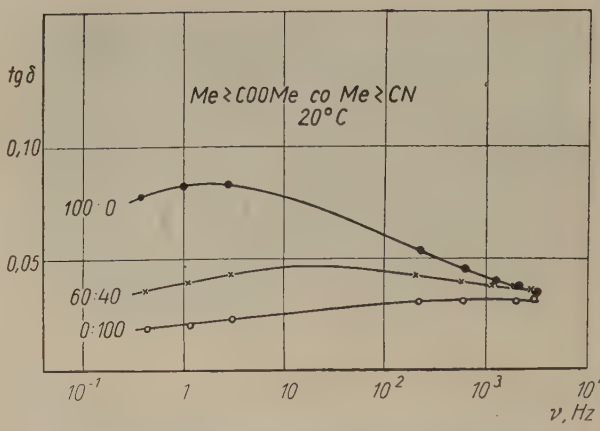


Abb. 14. Sekundäres mechanisches Dämpfungsmaximum: Effekt der Kombination Polarität + Wegfallen der Rotationsbehinderung: Copolymerisation mit Methacrylsäurenitril. 20° C

Nach obigem müßte die Kombination von Polarität und Wegnehmen der sterischen Hinderung der Rotation von großem Einfluß sein. Wirklich ist durch Copolymerisation mit Acrylsäure bereits bei 30% das sekundäre Maximum stark erniedrigt (Abb. 13). Analog ist der Einfluß von Methacrylsäurenitril (Abb. 14). Hier bleibt ein schwaches Maximum übrig, ähnlich dem von Polyvinylchlorid.

Bis jetzt wurden ausschließlich Fälle besprochen, in denen das Maximum erniedrigt wird. Es ist auch möglich, das Maximum zu vergrößern, nämlich durch Weichmachen mit Dibutylphthalat (Abb. 15). Die Bewegung der Seitengruppe wird begünstigt, ohne daß die sterische Hinderung der Rotation entfällt. Wahrscheinlich können durch die Anwesenheit von Weichmacher mehr Gruppen

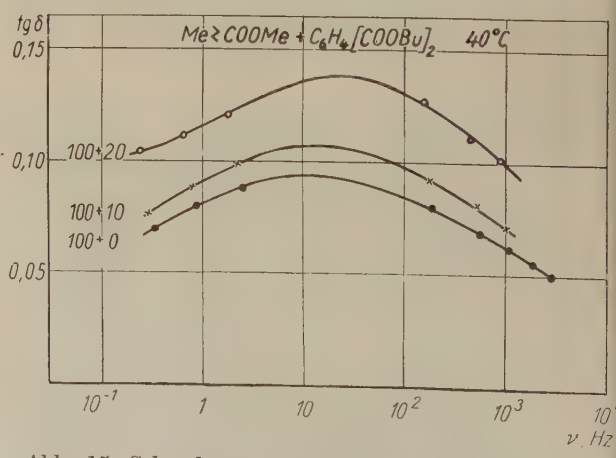


Abb. 15. Sekundäres mechanisches Dämpfungsmaximum: Effekt äußerer Weichmachung: Zufügung von Dibutylphthalat. 40° C

an der Bewegung teilnehmen, da die sterische Blockade durch Nachbarketten schwächer wird. Auch Copolymerisation mit Äthylmethacrylat erhöht das Maximum, jedoch in minderem Maße.

4.4 Schlußfolgerungen

Zusammenfassend können wir über das sekundäre Maximum von Polymethylmethacrylat das Folgende aussagen:

1. Es verschwindet, wenn die sterische Hinderung für die Rotation der Methoxycarbonylgruppe wegfällt. (Effekt des Ersetzens der CH_3-Gruppe an der Hauptkette.)
2. Es verschwindet ebenfalls, wenn die Bewegung der Methoxycarbonylgruppe blokkiert wird, sei es durch Anhängen großer starrer Gruppen (Effekt C_6H_5-, C_6H_{11}-, C_5H_9-Gruppe), sei es durch Polarität (Effekt $CONHCH_3$- und COOH-Gruppe).
3. Es wird größer, wenn die Bewegung der Methoxycarbonylgruppe begünstigt wird, ohne die sterische Hinderung der Rotation aufzuheben (Effekt von Weichmacher).

Nach unserer Meinung sind das überzeugende Argumente dafür, daß das sekundäre Maximum von Polymethylmethacrylat der Rotation der Methoxycarbonylgruppe entspricht, wobei die letztere gehindert wird durch die an die Hauptkette gebundenen Methylgruppen benachbarter Glieder.

Das schließt jedoch nicht aus, daß bei der Bewegung der Nebengruppe sich auch einzelne Kohlenstoffatome der Hauptkette etwas mitbewegen können. Auf Grund des Bestehens der sekundären Maxima von Polymethacrylsäurenitril und Polyvinylchlorid erscheint es uns sogar wahrscheinlich, daß eine derartige lokale Bewegungsmöglichkeit der Hauptkette auch im Glaszustand vorhanden ist.

Die bescheidenen Abmessungen des elektrischen Nebenmaximums von Polymethylmethacrylat weisen auch in diese Richtung. Hieraus folgt nämlich, daß die Bewegungsmöglichkeit der Methoxycarbonylgruppe im Glaszustand bereits sehr groß ist, größer als man aus der Drehung allein erwarten würde, so daß wahrscheinlich auch die Hauptkette lokal an dieser Bewegung teilnimmt.

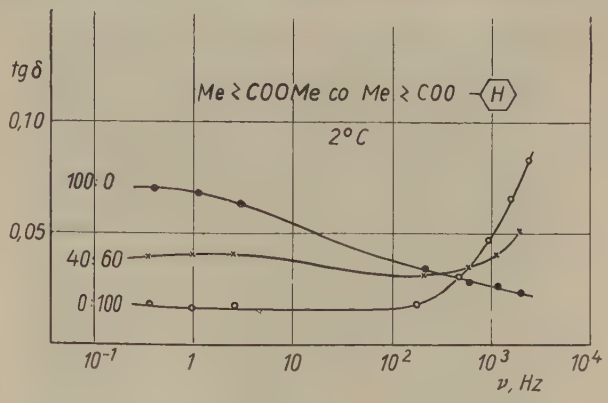


Abb. 16. Die verschiedene Lage des Cyclohexylmaximums und des sekundären Maximums von Polymethylmethacrylat als Funktion der Frequenz bei 2° C

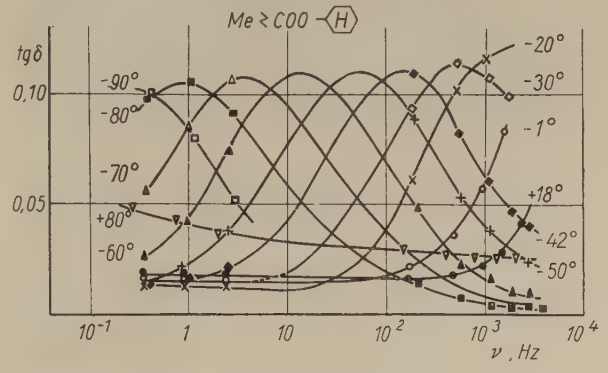


Abb. 17. Mechanische Dämpfung von Polycyclohexylmethacrylat als Funktion der Frequenz für verschiedene Temperaturen

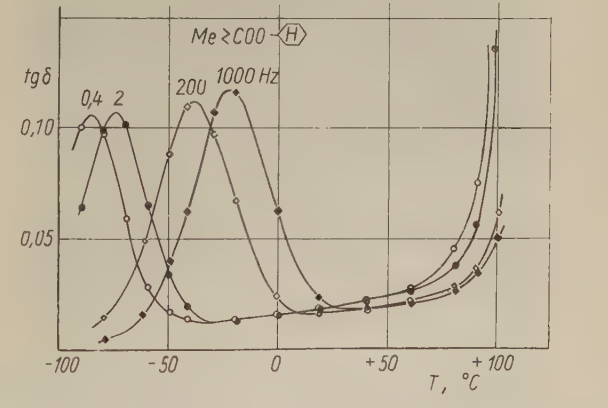


Abb. 18. Mechanische Dämpfung von Polycyclohexylmethacrylat als Funktion der Temperatur für verschiedene Frequenzen

5. Das Cyclohexyldämpfungsmaximum

Anläßlich der Besprechung von Abb. 10 wurde bereits erwähnt, daß für Polycyclohexylmethacrylat bei Zimmertemperatur die Andeutung eines neuen Maximums gefunden wurde. Durch eine Messung bei 2° C konnte die Realität dieses Maximums bewiesen werden, wie aus Abb. 16 ersichtlich. Um dieses Maximum näher zu untersuchen, wurde die Apparatur provisorisch (Kühlung mit Hilfe eines kalten Luftstromes) für Messungen bis zu — 90° C umgebaut. Die

Meßgenauigkeit der Temperaturmessung ist jedoch nicht größer als ungefähr 2° C.

Abb. 17 zeigt die Dämpfung als Funktion der Frequenz für Polycyclohexylmethacrylat bei verschiedenen Temperaturen. Das Cyclohexylmaximum ist viel schärfer als das sekundäre Maximum von Polymethylmethacrylat. Trotzdem kann das Cyclohexylmaximum noch nicht durch eine einzige Relaxationszeit dargestellt werden. Seine Breite ist in logarithmischem Maße noch etwa doppelt so groß. Außerdem ist die Höhe des Maximums viel weniger temperaturabhängig als die des Polymethylmethacrylat-Maximums.

Abb. 18 zeigt die Dämpfung als Funktion der Temperatur für verschiedene Frequenzen. Das Maximum liegt für 1 Hz bei ungefähr — 80° und für 200 Hz bei ungefähr — 40°. Hieraus berechnen wir eine Aktivierungsenergie von $11\frac{1}{2}$ kcal/Mol.

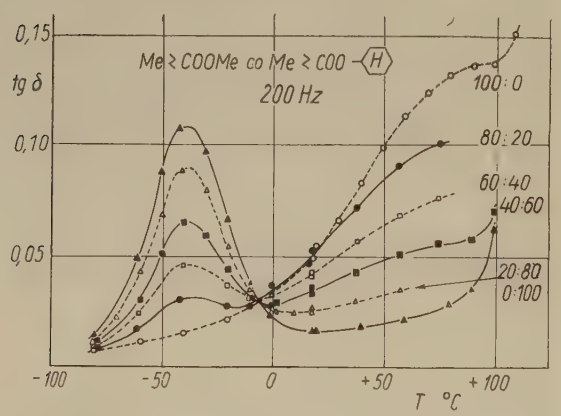


Abb. 19. Dämpfung als Funktion der Temperatur (200 Hz) für eine Reihe Copolymeren von Methylmethacrylat und Cyclohexylmethacrylat

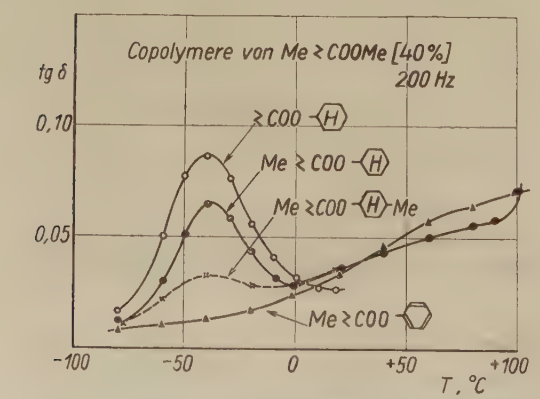


Abb. 20. Charakteristischer Effekt der Cyclohexylgruppe. Dämpfung als Funktion der Temperatur (200 Hz) für eine Reihe Copolymeren mit 40% Methylmethacrylat

Hätten wir ausschließlich die reinen Polymere Polymethylmethacrylat und Polycyclohexylmethacrylat gemessen, so könnte die Frage auftreten, ob wir es nicht mit einem verschobenen sekundären Maximum des Polymethylmethacrylates zu tun haben. Aus der Messung der Serie Copolymere folgt jedoch eine eindeutige Antwort: Sowohl aus Abb. 16, vor allem jedoch aus Abb. 19 ersehen wir, daß bei steigendem Cyclohexylgehalt das eine Maximum verschwindet und das andere entsteht. Es handelt sich daher um zwei voneinander unabhängige, verschiedene Maxima.

Es ist bemerkenswert, daß das Cyclohexylmaximum für alle Copolymere bei derselben Temperatur liegt: die Stelle des Maximums ist unabhängig vom Milieu.

Abb. 20 zeigt die Dämpfung als Funktion der Temperatur für eine Anzahl Copolymere von Methylmethacrylat, mit 40 Gewichtsprozent dieses Monomers. Diese Copolymere sind einfacher zu messen als die spröden Homopolymere.

Sowohl für das Comonomer Cyclohexylacrylat (≻ $COOC_6H_{11}$), wie auch für das Comonomer 4-Methylcyclohexylmethacrylat (Me ≻ $COOC_6H_{10}Me$) findet man das Maximum an ungefähr derselben Stelle wie bei dem Comonomer Cyclohexylmethacrylat (Me ≻ $COOC_6H_{11}$). Für das Comonomer Phenylmethacrylat (Me ≻ COOPh) findet man kein Dämpfungsmaximum. Das Maximum ist also charakteristisch für die Cyclohexylgruppe. Durch einen para-ständigen Methyl-Substituenten wird die Höhe des Maximums zwar sehr gedrückt, die Temperaturlage bleibt jedoch unverändert.

In Abb. 21 sieht man die Dämpfung bei 200 Hz als Funktion der Temperatur für Polycyclohexylacrylat (≻ $COOC_6H_{11}$), Polycyclohexylmethacrylat (Me ≻ $COOC_6H_{11}$), Polyphenylmethacrylat (Me ≻ COOPh) und für Polymethylmethacrylat, weichgemacht mit Cyclohexylphthalat. Aus der Dämpfung der Homopolymeren können dieselben Schlüsse gezogen werden wie aus Abb. 20:

1. Die Dämpfung ist charakteristisch für die Cyclohexylgruppe[4]).
2. Die Temperaturlage ist unabhängig vom Milieu.

Das Acrylat hat ein höheres Maximum als das Methacrylat; dies läßt sich nur teilweise durch die höhere Konzentration an Cyclohexyl erklären. Wahrscheinlich ist die Nähe

[4]) Auch Poly(cyclopentylmethacrylat) hat in diesem Temperaturbereich kein Dämpfungsmaximum.

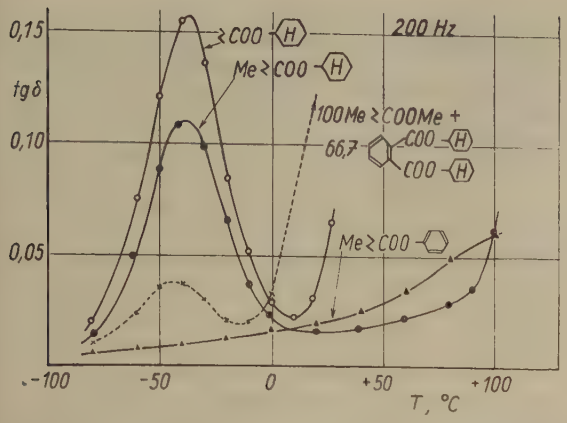


Abb. 21. Charakteristischer Effekt der Cyclohexylgruppe. Dämpfung als Funktion der Temperatur (200 Hz) von Polycyclohexylacrylat, Polycyclohexylmethacrylat, Polyphenylmethacrylat und Polymethylmethacrylat, weichgemacht mit Cyclohexylphthalat

des Überganges nach dem kautschukelastischen Zustand für Acrylat auch von Einfluß auf die Höhe des Maximums (siehe den Verlauf der Dämpfungskurven in der Nähe von 20°).

Überraschenderweise wird das Dämpfungsmaximum auch gefunden, wenn die Cyclohexylgruppe als Weichmachermolekül anwesend ist (als Cyclohexylphthalat); das Maximum liegt dann ungefähr 4° niedriger. Es ist also nicht wesentlich, daß die Cyclohexylgruppe an eine Polymerkette gebunden ist. Wir fanden auch ein Maximum in einem Polymer, weichgemacht mit Cyclohexylchlorid.

Das Cyclohexyl - Dämpfungsmaximum wurde neulich durch Hoff, Robinson und Willbourn (13) beschrieben für Polycyclohexylmethacrylat und Polycyclohexylchloracrylat. Die Lage stimmt mit der von uns gefundenen gut überein.

Den Schlüssel zur molekularen Deutung des Cyclohexylmaximums liefert ein rezenter Artikel von Karpovich (25) über Ultraschall-Absorptionsmessungen an flüssigen niedermolekularen Cyclohexylverbindungen. Karpovich fand für Cyclohexanol ein Absorptionsmaximum bei 120000 Hz und 32°. Wenn wir unser Maximum [Polymethylmethacrylat, weichgemacht mit Cyclohexylphthalat] mit Hilfe der Aktivierungsenergie auf 32° umrechnen, finden wir eine Frequenz von etwa 110000 Hz. Zweifellos werden daher beide Erscheinungen durch denselben molekularen Prozeß verursacht.

Die Cyclohexylgruppe kann in verschiedenen Konformationen auftreten:

1. in der beweglichen Wannenform, die instabil ist,
2. in der starren Sesselform, die stabil ist.

Cyclohexan besitzt nur eine Sesselform (beide Sesselformen sind hier identisch); monosubstituierte Cyclohexane haben jedoch zwei verschiedene Sesselformen, da der Substituent sowohl in der Ebene des Ringes (äquatorial), als auch senkrecht zur Ebene des Ringes (axial) gelegen sein kann.

Karpovich fand ausschließlich für solche Verbindungen ein Dämpfungsmaximum, wo die beiden Sesselformen nicht identisch waren. Er fand ein Maximum für Cyclohexanol und Methylcyclohexanol, kein Maximum für Cyclohexan und 1,1-Dimethylcyclohexan. Karpovich schließt hieraus, daß das Maximum dem Übergang von der einen Sesselform in die andere durch Umklappen zugeschrieben werden muß. Es kann sich nicht um den Übergang von der Sesselform in die Wannenform handeln. Die Sessel- und Wannenform von Cyclohexan und 1,1-Dimethylcyclohexan sind nämlich verschieden und diese Stoffe zeigen trotzdem kein Dämpfungsmaximum.

In unserem Fall ist das eine Ende der Cyclohexylgruppe an die Polymerkette gebunden. Die Bewegung, die dann stattfinden kann, ist in Abb. 22 für die 4-Chlorcyclohexyl-

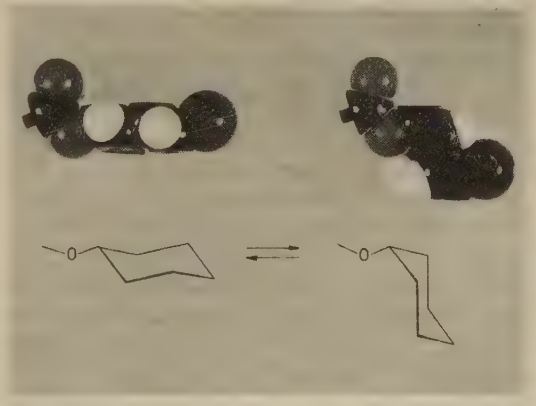


Abb. 22. Molekülmodell der beiden Sesselformen von der trans-4-Chlorcyclohexyl-oxycarbonylgruppe. Lediglich die Hälfte der Substituenten ist angegeben.

oxycarbonylgruppe verdeutlicht. (An dem Modell ist nur die Hälfte der Substituenten angegeben, um zu illustrieren, daß bei dem Übergang die axialen Substituenten äquatorial werden.)

Diese molekulare Deutung unterscheidet sich von der von Hoff u. a. (13), die den Übergang von der Sessel- in die Wannenform

vorschlugen. Wir meinen durch Vergleich der Resultate von Karpovich schließen zu können, daß hier ein Sessel-Sessel-Übergang vorliegt.

Mit diesem molekularen Mechanismus erklärt sich auch zwanglos, warum das Maximum für Poly-4-Methylcyclohexylmethacrylat niedriger ist (Abb. 20): Durch sterische Hinderung wird in diesem Fall die Bewegung eines Teiles der Gruppen blockiert.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Lage des Cyclohexylmaximums nur wenig vom Milieu abhängt. In diesem Zusammenhang ist es besonders interessant, daß für die 4-Methylcyclohexylgruppe die Dämpfung bei derselben Temperatur gefunden wird. Das macht es wahrscheinlich, daß die gefundene Aktivierungsenergie von ungefähr 11,5 kcal/Mol wirklich ein Maß ist für die Höhe des Potentialberges, der beim Umklappen des Cyclohexylringes überwunden werden muß.

Genaue theoretische Berechnungen der Aktivierungsenergie des Sessel-Sessel-Übergangs von Cyclohexan sind uns nicht bekannt; eine Abschätzung dieser Energie von Shoppee (26) zu 9–10 kcal/Mol ist in ausreichender Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Wert.

Herrn Dr. A. J. Staverman, Direktor des Centraal Laboratorium T.N.O., bin ich für Förderung dieser Arbeit zu besonderm Dank verpflichtet.

Herrn Dr. F. Schwarzl danke ich für die Übersetzung des Textes der vorliegenden Arbeit.

Summary

Mechanical properties of methacrylate polymers in the hard glassy region have been studied. In this paper the results of vibration measurements are reported. In the region of 1 c/s the samples were subjected to free torsional vibrations; in the region of 200–6000 c/s to forced transverse vibrations. Mechanical damping was studied as a function of frequency (and in a few cases of temperature). As is well known this damping shows several maxima. The name of "mechanical spectroscopy" is suggested for the study of these maxima.

The primary maximum (α-transition) is related to the transition of the polymer to the rubbery state. The secondary maximum (β-transition) shown by polymethylmethacrylate and various chemical modifications of this polymer has been investigated in detail.

From these investigations it is concluded that this secondary maximum is related to the rotation of the methoxycarbonyl sidegroup. Two conditions appear to be essential for the existence of the maximum:

1. The rotation of the methoxycarbonyl sidegroup should be possible.
2. It should be subject to steric hindrance by adjacent methyl groups on the main chain.

These conclusions are reached by a study of the mechanical properties of various copolymers.

Copolymers with increasing amounts of methylacrylate (where the methylgroup on the main chain is substituted by a small hydrogen atom) show a gradual disappearance of the damping maximum. It is concluded that the existence of steric hindrance is essential for the occurrence of the maximum.

On the other hand, if the rotation is blocked or restricted by polarity (copolymerisation with N methylmethacrylamide) or by attaching a bulky stiff sidegroup (copolymerisation with phenylmethacrylate or with cyclohexylmethacrylate) the damping maximum is depressed. It is concluded that the rotation should not be hampered too much in order to obtain the maximum.

As might be expected from this molecular picture, crosslinking (copolymerisation with ethylenedimethacrylate) has a small influence on the damping.

A combination of polarity and the removal of steric hindrance (copolymerisation with acrylic acid or with methacrylonitril) strongly depresses the maximum. Again this result is in accordance with our molecular picture.

By plasticization (with dibutylphtalate) more methoxycarbonyl groups are enabled to participate in the rotation, without a removal of the steric hindrance by the main chain, however. Consequently the height of the damping maximum increases.

The situation of the damping maxima as a function of frequency and temperature may be studied by plotting curves of constant damping in a temperature – frequency diagram (contour map). From the shift of the secondary damping maximum an activation energie of about 18 kcal/mole was calculated.

A third damping maximum was found for poly-(cyclohexylmethacrylate). Its situation in the temperature – frequency diagram was studied. At — 80° C it was found at 1 c/s and at — 40° C at 200 c/s. The activation energy is about $11\frac{1}{2}$ kcal/mole.

This damping maximum is characteristic for the cyclohexyl group. It is not found for poly-cyclopentylmethacrylate or for poly-phenylmethacrylate. Its situation in the temperature – frequency diagram is nearly independent of the structure of the polymer containing the cyclohexyl group. This was found for a series of copolymers of methylmethacrylate and cyclohexylmethacrylate and for poly-cyclohexylacrylate. The height of the damping maximum is increased gradually for the series of copolymers. For the polyacrylate it has its highest value. Even for poly-methylmethacrylate plasticised by cyclohexylphtalate the same damping maximum is found. Here its situation shows a small temperature shift of about — 4° C.

An extrapolation of the damping maximum in the temperature – frequency diagram to higher frequencies shows its identity with a maximum found by Karpovich for low molecular cyclohexyl derivates by means of ultrasonoric damping measurements.

As shown by Karpovich, this damping maximum is related to the transition of the cyclohexyl group from one chair configuration to the other. Indeed, Karpovich found that the maximum is absent for pure cyclohexane. Consequently it is not the transition from chair- to boat-configuration which is responsible. In our case the cyclohexyl ring is bound at the polymer. Therefore at this point the ring remains at rest, while the diametric point oscillates between the two chair configurations.

This molecular explanation is supported by a study of the effect of the substitution of a paramethyl group in the cyclohexyl ring. Steric hindrance is increased by this substitution, a part of the rings is blocked. Consequently the damping maximum is depressed. On the other hand its situation in the temperature – frequency diagram remains approximately unchanged.

From this last fact it may be concluded that the transition process of the cyclohexyl ring is not perturbed by its surroundings.

Consequently the activation energy, as found from our measurements (11,5 kcal/mole), appears to be a reliable estimate of the height of the potential barrier between the two chair configurations of the cyclohexyl ring.

Schrifttum

1) Heijboer, J., P. Dekking und A. J. Staverman, Proc. Second Int. Congress on Rheology 123 (Oxford 1953).
2) Lethersich, W., Brit. J. Appl. Phys. **1**, 294 (1950).
3) Wolf, K., Kunststoffe **41**, 89 (1951).
4) Schmieder, K. und K. Wolf, Kolloid-Z. **127**, 65 (1952).
5) Fukada, E., J. Phys. Soc. Japan **6**, 254 (1951).
6) Fukuda, E., J. Phys. Soc. Japan **9**, 786 (1954).
7) Iwayanagi, S. und T. Hideshima, J. Phys. Soc. Japan **8**, 365 (1953).
8) Iwayanagi, S. und T. Hideshima, J. Phys. Soc. Japan **8**, 368 (1953).
9) Sato, K., H. Nakane, T. Hideshima und S. Iwayanagi, ibid **9**, 413 (1954).
10) Iwayanagi, S., J. Sci. Res. Inst. Japan **49**, 4 (1955).
11) Iwayanagi, S., J. Sci. Res. Inst. Japan **49**, 23 (1955).
12) Deutsch, K., E. A. W. Hoff und W. Reddish, J. Polymer Sci. **13**, 565 (1954).
13) Hoff, E. A. W., D. W. Robinson und A. H. Willbourn, J. Polymer Sci. **18**, 161 (1955).
14) Benbow, J. J., Proc. Phys. Soc. (London) B **67**, 120 (1954).
15) Becker, G. W., Kolloid-Z. **140**, 1 (1955).
16) Piganiol, M., Ind. Plast. Mod. **7**, 4–39 (1955).
17) Maxwell, B., J. Polymer Sci. **17**, 151 (1955).
18) Jenckel, E. und K.-H. Illers, Z. Naturforschg. **9a**, 440 (1954).
19) Heijboer, J., Referat auf der Physikertagung Innsbruck 1953; Phys. Verh. **4**, 205 (1953).
20) z. B. Ferry, J. D., J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3746 (1950).
21) z. B. Bisschoff, J., E. Catsiff und A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3378 (1952).
22) Telfair, D., J. Appl. Phys. **25**, 1062 (1954).
23) Kobeko, P. P., G. P. Mikhailov und Z. I. Novikova, Zhur. Tekh. Fiz. **14**, 24 (1944).
24) Jenckel, E., Kolloid-Z. **100**, 163 (1942).
25) Karpovich, J., J. Chem. Phys. **22**, 1767 (1954).
26) Shoppee, C. W., J. Chem. Soc. **1946**, 1138.

From the Central Laboratories T.N.O., Delft (Holland)

Linear Viscoelastic Behaviour of Isotropic Materials I

Transient Measurements

By F. Schwarzl

With 5 figures and 2 tables

(Eingegangen am 16. Februar 1956)

1. Introduction

Linear viscoelastic behaviour of high polymeric materials has been treated in detail from both the theoretical and the experimental points of view[1]). The theoretical treatment has been restricted chiefly to a simple form of stress distribution as for instance simple shear. It turns out that the shear modulus G and its reciprocal, the shear compliance J are to be replaced by two time dependent material functions, the stress relaxation modulus $G(t)$ and the creep compliance $J(t)$ respectively. The first gives the relaxing shear stress under constant unit shear strain, the latter the increasing shear strain under constant unit shear stress. If one of these functions has been determined, the behaviour in simple shear is completely known, as the stress relaxation modulus and the creep compliance can be derived from each other and moreover the stress behaviour after an arbitrary strain history or the strain behaviour under a given stress history may be predicted by using Boltzmann's superposition principle from the stress relaxation modulus or the creep compliance.

Though this theory has originally been developed for simple shear only, it may be used for other simple types of deformation such as linear extension or cubical compression. Shear stress and shear strain are then to be replaced for instance by tension stress and extension, stress relaxation modulus and creep compliance applying now to linear extension.

The extensive experimental work recently performed on high polymers asks, however, for more than a mere description of simple types of deformation. As several experiments of different geometrical types are often carried out simultaneously on the same sample or material, the problem arises how many independent material functions are needed for characterizing the linear viscoelastic behaviour as well as the question whether there is a possibility to reduce the results from different types of experiments to the same function, for instance to use results of measurements of shear, compression and

[1]) For an excellent survey of the literature in question we refer the reader to J. D. Ferry, Ann. Rev. Phys. Chem. **4**, 345 (1953).

tension to calculate the relaxation spectrum.

Those and similar questions have led to the present investigation in which an attempt is made to formulate a general theory of linear viscoelastic behaviour under three dimensional stress. This theory is based upon two assumptions: The material under consideration is isotropic and it obeys Boltzmann's superposition principle. For convenience's sake the present publication has been restricted to the more general problems such as the stress strain relationships and the meaning of the different characteristic functions. A second part will deal chiefly with vibration measurements.

The problem of three dimensional viscoelastic behaviour has been treated earlier. Sips[2]) has laid down the foundations of the general theory by deriving with the aid of the superposition principle the course of stress from the strain history. He also pointed out that each problem in linear viscoelasticity may be reduced to a similar problem of the theory of Hookean elasticity by means of the Laplace transform. We shall complete the results of Sips by investigating also the inverse problem, the derivation of the strain from the stress history. Special attention will be given to the physical meaning of the different characteristic functions and methods for their measurement will be discussed. Further we shall investigate the interrelationships between relaxation processes in shear, compression and extension and compare their orders of magnitude on the base of qualitative molecular considerations and the scarce experimental material available.

Another approach to the same problem has been made by Skudrzyk[3]), who started with the consideration of sinusoidal stress and strain histories. The behaviour of the substance can be described by complex elasticity moduli, each consisting of a real part and an imaginary part, the real part describing the elastic forces, the imaginary part the elastic losses. He assumed that all equations between the different moduli of elasticity which are valid in the ordinary Hookean theory of isotropic solids, still hold when considered as equations between complex elasticity moduli. It will be shown that both approaches are identical. In static experiments Sips' relations are to be preferred, in vibration measurements the method of Skudrzyk is more convenient.

[2]) Sips, R., J. Polymer. Sci. **7**, 191 (1951).
[3]) Skudrzyk, E., Österr. Ing. Archiv **3**, 356 (1949).

2. *The superposition principle for three dimensional stress and strain distributions*

We start our considerations on the general viscoelastic theory of isotropic materials with the relationship between the state of stress and the state of strain. The state of stress in the material at time t is specified by the nine Cartesian components of the stress tensor

$$\sigma_x = \sigma_x(t) \qquad \sigma_y = \sigma_y(t) \qquad \sigma_z = \sigma_z(t)$$
$$\sigma_{xy}(t) = \sigma_{yx}(t) \quad \sigma_{xz}(t) = \sigma_{zx}(t) \quad \sigma_{yz}(t) = \sigma_{zy}(t). \quad [1]$$

The state of strain is fixed by the Cartesian components of the deformation tensor

$$\varepsilon_x(t) = \partial u/\partial x$$
$$\gamma_{xy}(t) = \gamma_{yx}(t) = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \quad \text{etc.} \qquad [2]$$

which are calculated from the displacement vector with the components

$$u = u(x, y, z; t) \quad v = v(x, y, z; t) \quad w = w(x, y, z; t).$$

Formulating a rheological law means giving a relation between the components of the stress tensor [1] and the components of the deformation [2]. By means of such a law the state of stress at each time can be calculated if the state of strain is known for all previous times (or in other words: if the whole strain history is known) and vice versa.

The most simple rheological laws are the equations of the isotropic Hookean elastic solid, where the state of stress at time t depends only on the state of strain at the same time t, but not the strain history. The stresses expressed by the state of strain are for a Hookean elastic solid

$$\sigma_x = 2G\varepsilon_x + \left[K - \frac{2}{3}G\right]\Delta \ldots$$
$$\sigma_{xy} = G\gamma_{xy} \ldots \qquad [3]$$

where Δ means the relative volume dilatation

$$\Delta = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z. \qquad [4]$$

G and K are two characteristic material constants, the shear modulus and the bulk modulus, which determine completely the elastic properties of the Hookean material. Of course we can inversely express the state of strain by the state of stress

$$\varepsilon_x = \frac{1}{2}J\sigma_x + \left[\frac{1}{9}B - \frac{1}{6}J\right]P$$
$$\gamma_{xy} = J\sigma_{xy} \qquad [5]$$

where P equals three times the hydrostatic stress component

$$P = \sigma_x + \sigma_y + \sigma_z \qquad [6]$$

J and B are shear and bulk compliances, which are the reciprocals of the corresponding elasticity moduli ($B = 1/K$, $J = 1/G$).

We now proceed to the isotropic viscoelastic material. Contrary to the Hookean material the state of stress at time t is no longer determined by the state of strain at the same time, but depends on the entire strain history[4]). The material constants G and K are now to be replaced by two characteristic time dependent functions $G(t)$ and $K(t)$, the stress relaxation moduli in simple shear and in (cubical) compression. If besides $G(t)$ and $K(t)$ the whole strain history is known, the stress can be calculated at each time t by means of Boltzmann's superposition principle

$$\sigma_x(t) = 2\left[G_0\varepsilon_x(t) + \int_{-\infty}^{t}\dot{G}(t-\tau)\varepsilon_x(\tau)d\tau\right] + \left[K_0 - \frac{2}{3}G_0\right]\Delta(t) +$$

$$+ \int_{-\infty}^{t}\left[\dot{K}(t-\tau) - \frac{2}{3}\dot{G}(t-\tau)\right]\Delta(\tau)\,d\tau$$

$$\sigma_{xy}(t) = G_0\gamma_{xy}(t) + \int_{-\infty}^{t}\dot{G}(t-\tau)\,\gamma_{xy}(\tau)\,d\tau \qquad [7]$$

and similar equations for the other stress components. G_0 and K_0 are shorthand notations for $G(t=0)$ and $K(t=0)$ and the dot means the derivative of the corresponding function with respect to the argument.

Equation [7] already stated by Sips[5]) represents the rheological law of a material conforming to the three conditions:

(i) The material is isotropic
(ii) The material obeys Boltzmann's superposition principle (the material is "linear")
(iii) The stresses in one point of the material depend only on the strains in the same point[6]).

The superposition principle here is of a more general nature than usually. Not only the results of shear strain values in the past are supposed to produce the shear stress in the present by simple addition, the same is supposed to hold for the compressive force produced by the total compression history. Moreover shear and compressive relaxation phenomena are supposed to exist independently simultaneously in the same point of the material, for instance the possibility that the shear relaxation spectrum will depend on the state of compression is not taken into account. Certainly for very small compression such an effect will be small and if it occurs at larger compression it can be dismissed as a non-linear effect. In practice, however, for instance in bending experiments with a certain fixed ratio between shear and compression, this aspect of linearity should be checked carefully.

Equations [7] are the fundamental equations of the whole theory of linear viscoelastic isotropic behaviour. As only two material functions G and K are involved, we have the statement: A linear viscoelastic isotropic material is mechanically completely characterized, if two time dependent functions, the stress relaxation moduli in simple shear and in compression, are known. Instead of these two functions any other pair of independent characteristic quantities can be used. The discussion of the physical meaning of the different characteristic functions is postponed until the following section.

Equation [7] yields the stress as a function of time, if the history of the state of strain is known. It can be shown that the inverse equations have the form

$$\varepsilon_x(t) = \frac{1}{2}\left[J_0\sigma_x(t) + \int_{-\infty}^{t}\dot{J}(t-\tau)\sigma_x(\tau)d\tau\right] + \left[\frac{1}{9}B_0 - \frac{1}{6}J_0\right]P(t) +$$

$$+ \int_{-\infty}^{t}\left[\frac{1}{9}\dot{B}(t-\tau) - \frac{1}{6}\dot{J}(t-\tau)\right]P(\tau)d\tau$$

$$\gamma_{xy}(t) = J_0\sigma_{xy}(t) + \int_{-\infty}^{t}\dot{J}(t-\tau)\,\sigma_{xy}(\tau)d\tau \qquad [8]$$

$J(t)$ and $B(t)$ are two other material functions, the creep compliances in simple shear and in compression and J_0 and B_0 are the initial values of these functions. These compliances are connected with the corresponding stress relaxation moduli. They are, however, not simply the inverse functions of the latter, but are related to the moduli by integral equations of the type

$$\int_{0}^{t}G(t-\tau)\,J(\tau)d\tau = t \qquad [9]$$

and a similar equation between K and B. By

[4]) An equivalent statement would be: The stress components are no longer determined by the deformation components but depend further on the time derivatives of the latter. The rheological law becomes a system of linear differential equations containing stress components, time derivatives of stress components and time derivatives of strain components. Such a system can be replaced by an integral equation of form (7), containing one time dependent characteristic function.

[5]) Loc. cit. page 2.

[6]) Condition (iii) must be mentioned since in the most general case the stresses could depend not only on the strains at the same material point, but also on the strains in the vicinity of this point. In this case the stress components would depend on the space derivatives of the deformation components as well. Skudrzyk has called this case the elastic distance effect (German: Elastische Fernwirkung) to distinguish it from the elastic after effect (German: Elastische Nachwirkung). However, this elastic distance effect has not been observed up to now and it will therefore be excluded from further consideration.

means of [9] G may be determined if J is known and vice versa.

A proof of equations [8] and [9] can be given by means of the twosided Laplace transform[7]). For each function of time, e.g. $\varepsilon_x(t)$ we can define the Laplace transform:

$$\bar{\varepsilon}(p) = p \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-pt} \varepsilon(t)\, dt$$

which no longer depends on time, but on the parameter p. In a similar way we define the Laplace transforms of the other strains and stresses $\bar{\gamma}_{xy}$, $\bar{\sigma}_x$, $\bar{\sigma}_{xy}$ and of the relaxation functions[8])

$$\bar{G}(p) = p \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-pt}\, G(t)\, dt = G_0 + \int_0^{\infty} \dot{G}(t) e^{-pt}\, dt$$

and $\bar{K}$ and the compliances $\bar{J}$ and $\bar{B}$. We multiply equ. [7] with e^{-pt} and integrate with respect to t from $-\infty$ to $+\infty$. The resulting system can be transformed by two simple rules concerning the transform of the derivative of a function

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-pt} \dot{\varepsilon}(t)\, dt = p \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-pt}\, \varepsilon(t)\, dt$$

and the transform of the composite product

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-pt} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} f(t-\tau) g(\tau)\, d\tau \right] dt = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-pt} f(t)\, dt \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p\tau} g(\tau)\, d\tau.$$

In this way we obtain a very simple system of equations which holds for the Laplace transforms of stresses and strains and which has exactly the form of the Hookean equations

$$\bar{\sigma}_x = 2\bar{G}\bar{\varepsilon}_x + \left[\bar{K} - \frac{2}{3}\bar{G}\right] \Delta .$$

$$\bar{\sigma}_{xy} = \bar{G}\bar{\gamma}_{xy} \qquad [10]$$

The existence of the system [10] shows that each problem in viscoelasticity can be reduced to a problem in Hookean theory. If a certain boundary problem of a viscoelastic material has to be solved, we calculate the Laplace transforms of the stresses and strains and of the boundary conditions. We get a transformed problem (in p-space), which no longer depends on time and which therefore represents the corresponding boundary problem of a Hookean elastic material. The "Hookean material constants" to be used are the transforms $\bar{G}$ and $\bar{K}$ or their reciprocals $\bar{J}$ and $\bar{B}$. If the Hookean problem has been solved, we get the transform of the stress system or the strain system, which has to be transformed back into the t space. This step can always be reduced to a Fourier transform and we get the results as definite integrals containing the complex elasticity moduli (cf. considerations in part 2).

From equations [10] the strains can be solved and we get exactly the system [5], valid between the transformed quantities. The occurring material constants are the transformed compliances $\bar{J}$ and $\bar{B}$ and the system can be interpreted in t-space, which leads to equ. [8]. Between the transforms of the moduli and compliances we have the relations $\bar{G} \cdot \bar{J} = 1$, $\bar{K} \cdot \bar{B} = 1$, which can be transformed into the t-space and lead to equations [9].

3. Mathematical description of some simple types of experiments

The meaning of the different characteristic functions may be illustrated by considering some simple experiments. This yields at the same time methods for determination of the characteristic functions.

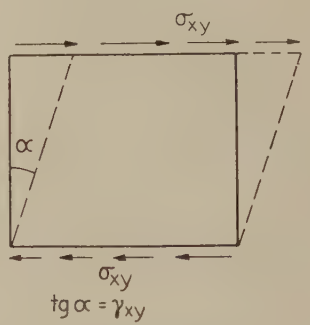


Fig. 1. Simple shear: σ_{xy}...shear stress, $\gamma_{xy} = \operatorname{tg}\alpha$... shear deformation

Simple shear (see figure 1).

In simple shear it is assumed that all strains vanish apart from one shear strain $\gamma_{xy}(t) = \gamma(t)$. It follows from [7] that the only non zero stress is the shear stress $\sigma_{xy}(t) = \sigma(t)$. The relationships between stress and strain are special cases of [7] and [8]:

$$\sigma(t) = G_0\gamma(t) + \int_{-\infty}^{t} \dot{G}(t-\tau)\gamma(\tau)\, d\tau \qquad [11a]$$

$$\gamma(t) = J_0\sigma(t) + \int_{-\infty}^{t} \dot{J}(t-\tau)\sigma(\tau) d\tau \qquad [11b]$$

[11a] gives the shear stress as a function of the strain history, [11b] the shear strain as a function of the stress history. Two special important cases are stress relaxation and creep, which define the meaning of the material functions $G(t)$ and $J(t)$. The stress relaxation modulus in simple shear $G(t)$ is the relaxing stress per unit of shear strain under constant shear strain, the creep compliance in simple shear $J(t)$ is the increasing shear strain per unit of stress under constant shear stress. Between modulus and compliance the relation [9] holds, which fact is the condition

---

[7]) For the general theory and rules concerning the twosided Laplace transform we refer to B. van der Pol and H. Bremmer: Operational Calculus (Cambridge University Press, 1950).

[8]) The relaxation function $G(t)$ is a step function which is zero for negative arguments and positive for positive arguments

$$G(t) = 0 \quad \text{for } t < 0$$
$$G(t) = G_0 \quad \text{for } t = 0$$
$$G(t) = G(t) > 0 \quad \text{for } t > 0$$

Therefore the Laplace transform may be written as

$$\bar{G}(p) = p \int_0^{\infty} e^{-pt}\, G(t) dt = G_0 + \int_0^{\infty} \dot{G}(t) e^{-pt}\, dt.$$

The latter by partial integration.

of coexistence of the equations [11a] and [11b]:

$$\int_0^t G(t-\tau)J(\tau)d\tau = t. \qquad [11c]$$

This shows that the shear compliance may be predicted from the shear modulus and vice versa.

In logarithmic time scale the modulus $G(t)$ and the compliance $J(t)$ show corresponding transition regions where shear relaxation phenomena take place (see figure 2). The product of modulus times compliance $G(t) \cdot J(t)$ is unity in all "transition free" regions and is smaller than unity in transition regions.

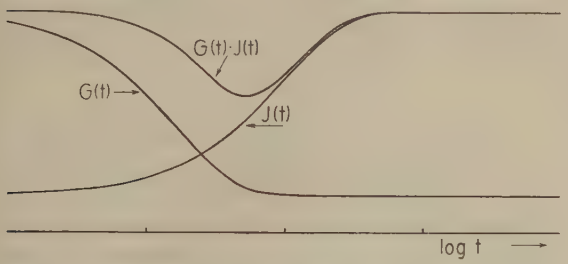


Fig. 2. Corresponding transition regions in the modulus $G(t)$, the compliance $J(t)$ and the product $G(t) \cdot J(t)$ as functions of the logarithm of time

The shear compliance $J(t)$ may contain an irreversible part which determines its asymptotic behaviour for long times

$$J(t) \sim \frac{1}{\eta} t \qquad \text{for } t \to \infty.$$

If η is finite the material is said to show Newtonian flow and η is called the shear- or Newtonian viscosity. The stress relaxation is then complete, i. e. the stress relaxation modulus tends to zero for infinite time.

If the viscosity is infinite, both the creep compliance and the stress relaxation modulus have finite long time limits.

Before leaving simple shear we remark that the torsion of a rod can be described by means of the above equations. Let $M(t)$ be the time dependent torque on the rod, $\vartheta(t)$ the angle of torsion per unit length of the rod and I the polar moment of inertia of its cross section. Then equations [11] still hold if we replace $\sigma(t)$ by $M(t)/I$ and $\gamma(t)$ by $\vartheta(t)$.

Isotropic cubical compression (see figure 3).

Next we consider the case of cubical hydrostatic compression, where the shearing stresses vanish and the tensile stresses are all equal and equal to $-p(t)$. The hydrostatic pressure $p(t)$ results in a volume contraction

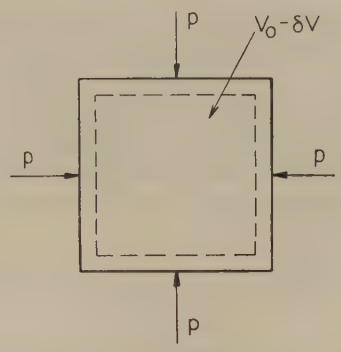


Fig. 3. Isotropic cubical compression: p...hydrostatic pressure, $\delta V/V_0$...compressive strain. [V_0 and $V_0 - \delta V$ are the volumes in undeformed and compressed state respectively.]

(V_0 is the original volume, $V_0 - \delta V$ is the volume under hydrostatic pressure):

$$+ \delta V/V_0 = -[\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z] = -\Delta(t)$$

whereas all shearing strains vanish. From equ. [7] and [8] we get the equations

$$p(t) = -\left[K_0\Delta(t) + \int_{-\infty}^{t} \dot{K}(t-\tau)\,\Delta(\tau)d\tau\right] \qquad [12a]$$

$$-\Delta(t) = B_0 p(t) + \int_{-\infty}^{t} \dot{B}(t-\tau)p(\tau)d\tau. \qquad [12b]$$

The negative sign means that the volume decreases under a positive pressure. [12a] gives the hydrostatic pressure necessary to produce a certain history in volume contraction and [12b] gives the volume contraction after a certain pressure history. $K(t)$ is the stress relaxation modulus in compression (bulk modulus), which equals the hydrostatic pressure necessary to maintain a constant unit (relative) decrease in volume in isotropic compression. The bulk compliance $B(t)$[9]) gives the relative volume decrease as a function of time resulting from constant unit hydrostatic pressure. There is again a relation between bulk modulus and bulk compliance of the form

$$\int_0^t K(t-\tau)B(\tau)d\tau = t. \qquad [12c]$$

Figure 2 keeps its validity for bulk modulus and bulk compliance. However, as will be discussed below, the relaxation phenomena occurring in bulk modulus are generally much less pronounced than those occurring in shear.

For large times the bulk compliance $B(t)$ may contain an irrecoverable part of the time

[9]) B is generally known under the name compressibility, which turns out to be a time dependent function.

dependence

$$B(t) \sim \frac{1}{\eta_c} t.$$

Then the material is said to show volume flow and η_c is called the volume viscosity or second viscosity (a better expression for η_c would be bulk viscosity).

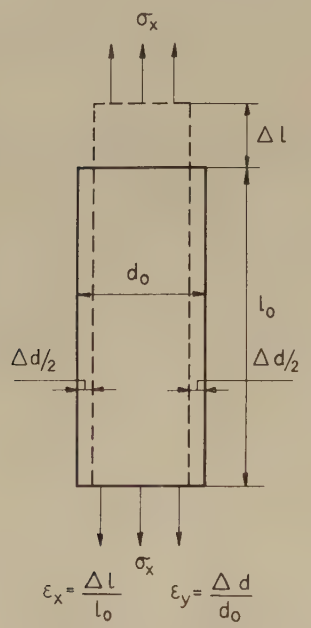


Fig. 4. Linear extension: σ_x... longitudinal tensile stress, $\varepsilon_x = \Delta l/l_0$... longitudinal elongation, $-\varepsilon_y = \Delta d/d_0$... lateral contraction. [l_0, d_0 and $l_0 + \Delta l$, $d_0 - \Delta d$ are the length and thickness of the sample in undeformed and deformed state respectively.]

Linear extension[10]) (see figure 4).

Linear extension means the elongation of a rod shaped sample by forces working in longitudinal direction only, whilst the lateral dimensions are considered to be stress free. Therefore only the longitudinal tensile stress $\sigma_x(t)$ is different from zero, all other stresses vanish. This tensile stress results in a longitudinal elongation $+\varepsilon_x(t)$ and in a lateral contraction $-\varepsilon_y(t)$.

Longitudinal stress and strain are connected by the superposition principle

$$\sigma_x(t) = E_0\varepsilon_x(t) + \int_{-\infty}^{t} \dot{E}(t-\tau)\varepsilon_x(\tau)d\tau \qquad [13a]$$

$$\varepsilon_x(t) = F_0\sigma_x(t) + \int_{-\infty}^{t} \dot{F}(t-\tau)\sigma_x(\tau)d\tau. \qquad [13b]$$

[10]) A more appropriate name would be uniaxial extension stress as it is the state of stress rather than the state of strain, which is uniaxial. In practice however, the expression linear extension is general use.

The meaning of the characteristic material functions will be quite clear. $E(t)$ is the stress relaxation modulus in extension or i.e. the stress necessary to maintain a constant unit elongation. $F(t)$, the extension compliance, is the extension as a function of time under constant unit stress. Between modulus and compliance we again have the relation

$$\int_0^t E(t-\tau)F(\tau)d\tau = t. \qquad [13c]$$

[13b] can be derived from equ. [8] by inserting

$$\sigma_x = \sigma_x(t), \sigma_y = \sigma_z = \sigma_{xy} = \sigma_{yz} = \sigma_{xz} = 0.$$

In this way the extension compliance turns out to be connected with the compliances in shear and bulk by a simple relation

$$F(t) = \frac{1}{3}J(t) + \frac{1}{9}B(t). \qquad [14]$$

If the material shows Newtonian flow and/or volume flow, it follows from [14] that it will show also flow in extension. The extension viscosity η_e will be connected with shear viscosity η and volume viscosity η_c by

$$\frac{1}{\eta_e} = \frac{1}{3}\frac{1}{\eta} + \frac{1}{9}\frac{1}{\eta_c}. \qquad [14a]$$

Attention may be drawn to the fact that between the corresponding moduli no such simple relation exists. Of course there is a relation between E, F and K, but it is of a much more complicated form.

Further we may ask how the lateral contraction $-\varepsilon_y(t)$ is connected with the longitudinal extension. Answering this question we define in a well-known way a new material function, Poisson's ratio $\nu(t)$ which now becomes a time dependent material function and which is defined by the relation

$$-\varepsilon_y(t) = \nu_0\varepsilon_x(t) + \int_{-\infty}^{t} \dot{\nu}(t-\tau)\varepsilon_x(\tau)d\tau. \qquad [15]$$

The meaning of Poisson's ratio becomes more clear, if we consider a stress relaxation experiment in linear extension. The elongation $\varepsilon_x(t)$ is suddenly increased from zero to ε_0 at time zero and is held constant afterwards. Then the stress relaxes in the usual way and at the same time the lateral contraction does not remain constant, but varies after the equation

$$-\varepsilon_y(t) = \varepsilon_0\nu(t). \qquad [16]$$

Equ. [16] indicates a way for the measurement of the dependence of Poisson's ratio: Measure the lateral contraction as a function of time during a stress relaxation experiment.

The experiment under uniaxial extension stress may be therefore described in two ways, whether the longitudinal stress or the longitudinal extension is considered to be given. For the simple prototypes viz. creep and stress relaxation we have creep under uniaxial extension stress:

$$\sigma_y = \sigma_z = 0,\ \sigma_x(t) = \sigma_0\ t > 0$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon_x(t) &= \sigma_0 F(t) && \text{longitudinal extension}\\
-\varepsilon_y(t) &= \sigma_0 \left[\frac{1}{2} J(t) - F(t)\right] && \text{lateral contraction}\\
\Delta(t) &= \sigma_0 [3F(t) - J(t)] = \\
&= \sigma_0 \cdot \frac{1}{3} B(t) && \text{relative volume dilatation}
\end{aligned} \qquad [17]$$

stress relaxation under uniaxial extension stress:

$$\sigma_y = \sigma_z = 0,\ \varepsilon_x(t) = \varepsilon_0\ t > 0$$

$$\begin{aligned}
\sigma_x(t) &= \varepsilon_0 E(t) && \text{longitudinal stress}\\
-\varepsilon_y(t) &= \varepsilon_0 \nu(t) && \text{lateral contraction}\\
\Delta(t) &= \varepsilon_0 [1 - 2\nu(t)] && \text{relative volume dilatation.}
\end{aligned} \qquad [18]$$

In both cases the lateral deformation must be a contraction $[-\varepsilon_y(t) > 0]$ and the volume dilatation must be positive $[\Delta(t) > 0]$. These conditions give the inequalities

$$\begin{aligned}
3F(t) \geq J(t) &> 2F(t)\\
\frac{1}{2} \geq \nu(t) &> 0.
\end{aligned} \qquad [19]$$

It may be realised that the definitions of the characteristic functions for linear viscoelastic behaviour are generalisations from the corresponding quantities in Hookean elastic behaviour. From each characteristic constant in Hookean behaviour two different time dependent characteristic functions in viscoelasticity may be derived.

Consider for instance linear extension ($\sigma_x \neq 0$; $\sigma_y = \sigma_z = 0$). For Hookean elastic behaviour Youngs' modulus and Poisson's ratio may be defined by each of the two equations:

$$E = \left(\frac{\sigma_x}{\varepsilon_x}\right)_{\substack{\varepsilon_x = \text{const.}\\ \sigma_y = 0}} = 1\Big/\left(\frac{\varepsilon_x}{\sigma_x}\right)_{\substack{\sigma_x = \text{const.}\\ \sigma_y = 0}}$$

$$\nu = (-\varepsilon_y/\varepsilon_x)_{\substack{\varepsilon_x = \text{const.}\\ \sigma_y = 0}} = (-\varepsilon_y/\varepsilon_x)_{\substack{\sigma_x = \text{const.}\\ \sigma_y = 0}}$$

In linear viscoelastic behaviour these definitions give rise to different characteristic functions. Instead of Youngs' modulus we get either the extension modulus or the extension compliance by use of the first or second definition respectively:

$$E(t) = \left(\frac{\sigma_x}{\varepsilon_x}\right)_{\substack{\varepsilon_x = \text{const.}\\ \sigma_y = 0}} \qquad F(t) = \left(\frac{\varepsilon_x}{\sigma_x}\right)_{\substack{\sigma_x = \text{const.}\\ \sigma_y = 0}}$$

In the same way two possibilities for the definition of Poisson's ratio exist. We have chosen the first possibility:

$$\nu(t) = (-\varepsilon_y/\varepsilon_x)_{\substack{\varepsilon_x = \text{const.}\\ \sigma_y = 0}}$$

The second possibility may be simply expressed by functions already defined (equ. [17]).

$$(-\varepsilon_y/\varepsilon_x)_{\substack{\sigma_x = \text{const.}\\ \sigma_y = 0}} = \frac{1}{2}\frac{J(t)}{F(t)} - 1.$$

4. The characteristic material funktions

We have seen that in considering the viscoelastic behaviour of an isotropic material we have a series of characteristic material-properties: The stress relaxation moduli in shear, bulk and extension $G(t)$, $K(t)$ and $E(t)$ describe the stress relaxation properties of the material in the corresponding experiments. These moduli are monotonously decreasing functions of time[11]). The creep compliances in shear, bulk and extension $J(t)$, $B(t)$ and $F(t)$ describe the creep properties of the material in the corresponding experiments. These compliances are monotonously increasing functions of time. The corresponding moduli and compliances are always connected by an equation of the form [9]. Finally Poisson's ratio $\nu(t)$ is without dimension and may vary unrestrictedly between 0 and $\frac{1}{2}$.

Unlike to the situation for moduli or compliances we can not claim from general theoretical reasons Poisson's ratio to be a monotonous function of time. The molecular meaning of a Poisson's ratio which increases or decreases with time will be considered in the next section. The experimental meaning may be seen from equ. [18]: If Poisson's ratio is an increasing (decreasing)

Table 1
The characteristic material functions (transient experiments)

Stress relaxation moduli	Creep compliances	Experiment
$G(t)\ \dot{G}(t) < 0$	$J(t)\ \dot{J}(t) > 0$	simple shear, torsion
$K(t)\ \dot{K}(t) < 0$	$B(t)\ \dot{B}(t) > 0$	hydrostatic compression
$E(t)\ \dot{E}(t) < 0$	$F(t)\ \dot{F}(t) > 0$	linear extension, bending

[11]) Gross, B., Kolloid-Z. **131**, 161 (1953) proposes a type of relaxation in which inert forces are not negligible, the moduli and compliances are no longer monotonous functions of time. There is, however, no experimental evidence for this type of "resonance relaxation".

function of time, the lateral contraction will increase (decrease) with time in a stress relaxation experiment in tension and the volume will decrease (increase).

The characteristic functions and their properties are summarised in table 1.

Poisson's ratio: $\nu(t)$; $0 < \nu(t) \leq \frac{1}{2}$.

If two independent characteristic quantities are known, all deformation properties are determined: Two time dependent characteristic functions have to be measured to specify the viscoelastic behaviour of an isotropic material. As a pair of independent characteristic functions we may choose:

two different stress relaxation moduli
two different creep compliances
one stress relaxation modulus together with one creep compliance of another kind[12])
one stress relaxation modulus and Poisson's ratio
one creep compliance and Poisson's ratio.

As one pair of independent functions specifies the whole behaviour, every other characteristic function can be calculated from any pair of functions known. The corresponding equations, expressing a third characteristic quantity by two other characteristic quantities are, however, generally very complicated integral-equations. Only in a few cases these equations become simple.

Equation (10) shows that between the Laplace transforms of stress and strain very simple relations exist, which are of the form of the Hookean elastic equations. It follows that between the Laplace transforms of the characteristic functions all equations of ordinary Hookean theory are valid. If these equations are translated back into the t-space, we get the relations between the different characteristic functions. These relations have been investigated systematically.

The least complicated relation is that between the three compliances [14] expressing one compliance as an algebraic sum of the other two. There are also six other relations, which express one characteristic function explicitly as integrals over two other characteristic functions. These six relations are reviewed in table 2.

All other relations between three characteristic functions have the character of implicit integral equations, where the quantity to be expressed occurs under the integral sign together with an other characteristic quantity. These relations are therefore of little use in practice and are not stated here.

[12]) Stress relaxation modulus and creep compliance of the same kind are not independent of each other and are therefore not sufficient for characterization.

Table 2
Simple relations between three characteristic functions

$\nu(t) = \left[\frac{1}{2} E_0 J(t) - 1\right] + \frac{1}{2}\int_0^t \dot{E}(t-\tau) J(\tau) d\tau$
$\nu(t) = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{1}{3} E_0 B(t)\right] - \frac{1}{6}\int_0^t \dot{E}(t-\tau) B(\tau) d\tau$
$E(t) = 3K(t)[1 - 2\nu_0] - 6\int_0^t \dot{\nu}(t-\tau) K(\tau) d\tau$
$E(t) = 2G(t)[1 + \nu_0] + 2\int_0^t \dot{\nu}(t-\tau) G(\tau) d\tau$
$B(t) = 3F(t)[1 - 2\nu_0] - 6\int_0^t \dot{\nu}(t-\tau) F(\tau) d\tau$
$J(t) = 2F(t)[1 + \nu_0] + 2\int_0^t \dot{\nu}(t-\tau) F(\tau) d\tau$

5. The time dependence of the characteristic functions for high polymers

Of course the above theory may be used to describe the viscoelastic behaviour of all isotropic materials at small stresses and strains apart from their chemical constitution, as for instance polycrystalline metals, anorganic glasses, ceramic materials, rubberlike materials, hard plastics, high polymer solutions and so on. As, however, the time dependence of mechanical behaviour is most pronounced in high polymeric materials, we discuss the course of moduli with logarithmic time – or equivalently with increasing temperature – for an amorphous uncrosslinked high polymer.

Figure 5 shows schematically the course of shear modulus with temperature which

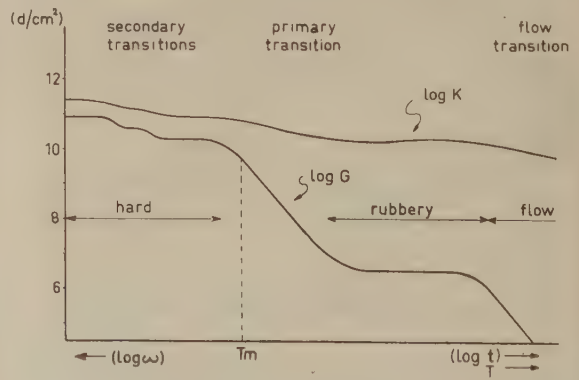


Fig. 5. The course of the moduli for an amorphous uncrosslinked polymer: the logarithm of the shear modulus [G] and the bulk modulus [K] as a function of temperature [at constant time or frequency] or as a function of time or frequency [at constant temperature]. Each transition may be attributed to the exitation of a certain molecular process

corresponds qualitatively – but not in all details – to its course with logarithmic time. At low temperatures the shear modulus has high values (between 10^{11} and 10^{12} dynes/cm^2) and the deformation mechanism consists there of slight deformations of valence angles and valence distances. This very hard region is followed by a number of secondary transitions, where the movement of side-groups or of short parts of the main chain becomes possible. Each of these transitions is accompanied by a moderate decrease of shear modulus. However, in the whole glassy region the shear modulus remains higher than about $3 \cdot 10^9$ dynes/cm^2. In the vicinity of the softening temperature T_m the free rotation of the C–C bond of the main chain starts and gives rise to the primary transition. This leads to a steep decrease of the shear modulus of about three decades, as in the rubbery region the shear modulus has values between 10^6 and 10^7 dynes/cm^2. The deformation mechanism in the rubbery region consists of the coiling and uncoiling process of the long chains, which gives rise to large extensibilities. At still higher temperatures a further decrease in shear modulus occurs for uncrosslinked polymers with the beginning of flow, the flow transition, which is caused by the slipping process of chains along another. The more a transition is situated at the right hand side of figure 5, the larger are generally the moving molecular parts which are causing this transition.

As to the course of modulus with logarithmic time, the effect of a change of temperature is to shift the transitions to longer (shorter) times for lower (higher) temperatures. The following formula is obeyed approximately

$$\tau = Ae^{U/KT} .$$

In this formula τ is the transition time of the process, U its activation energy and A is a temperature independent constant, which does not differ considerably for the different molecular movements (apart from the flow transition). The different transitions differ considerably in their activation energies, however: The activation energy is generally the higher (the shift with temperature is stronger), the more the transition is situated at the right hand side of figure 5. Therefore at high temperatures the primary transition may overtake some of the secondary transitions[13]).

[13]) Heijboer, Ir. J., Centraal Laboratorium T.N.O., Delft, Holland, private communication and K. Wolf, BASF Ludwigshafen/Rhein, Deutschland, private communication.

Much less is known about the course of bulk modulus with temperature. In the hard region of the polymer Poisson's ratio is usually of the order of 1/3, which means that the bulk modulus at low temperatures will be about three times the shear modulus[14]). With increasing temperature or increasing time the bulk modulus may show transitions but these are certainly much less steep than those in shear. In the whole temperature region including the rubbery and flow region the bulk modulus does not become lower than about 10^{10} dynes/cm^2. Therefore in the rubbery and flow region the bulk modulus will be at least 1000 times as large as the shear modulus and Poisson's ratio may be assumed to be equal to 1/2 at temperatures above the primary transition.

The existence of moderate transitions in bulk modulus may be concluded from the scarce experimental results available. Nolle and Siek[15]) have reported a decrease of the bulk modulus with increasing temperature for Buna N rubber and Marvin[16]) has observed an increase of the bulk modulus with increasing frequency for polyisobutylene. Also Kuhn and Vielhauer[17]) conclude to the existence of transitions in the bulk modulus from the velocity of propagation of the shear and compressional waves in polyester resin.

The occurrence of a transition either in shear or in compression means that new degrees of freedom are set free in the molecules at the temperature and the time of transition. This movement may contribute either to a change of shape or to a change of volume of the polymer or to both, which results in a relaxation of shear modulus or of bulk modulus or of both. We may expect that a molecular movement which contributes to a change of shape will also contribute to a change of volume, which, however, may be much smaller. Therefore we may expect each transition in shear to be accompanied by a – perhaps much smaller – transition in compression.

[14]) Some examples for the static measurement of Poisson's ratio for hard plastics at 30° C are (Sharp, E. B., B. Maxwell, Technical report, Princeton University, August 1951):

polystyrene	$\nu = 0.31$
polymethylmethacrylate	$\nu = 0.35$
cellulose acetate	$\nu = 0.44$
cellulose acetate butyrate	$\nu = 0.46$

[15]) Nolle, A. W., P. W. Siek, J. Applied Phys. **23**, 888 (1952).

[16]) Marvin, R. S., Proc. 2nd Int. Cong. Rheology (Oxford 1953).

[17]) Kuhn, W., S. Vielhauer, Z. phys. Chem. **202**, 124, 161 (1953).

Poisson's ratio equals approximately 1/3 at very low temperatures and increases to 1/2 in the vicinity of the primary transition. The question whether this increase is monotonous or whether there may exist regions of decreasing Poisson's ratio in the glassy temperature region, cannot be answered on experimental grounds today. However, we may correlate the time dependence of Poisson's ratio with the relaxation strength in shear and bulk as follows.

We consider three extreme cases:

a) The shear modulus shows a transition, the bulk modulus is time independent:

$$\dot{G}(t) < 0,\ K(t) = K_0,\quad B(t) = 1/K_0.$$

Using the second equation of table 2 we express Poisson's ratio in the extension modulus and the time independent compressibility:

$$\nu(t) = \frac{1}{2}[1 - E(t)/3\,K_0].$$

As the extension modulus is a monotonous decreasing function of time, Poisson's ratio will be a monotonous increasing function of time in this case.

b) The bulk modulus shows a transition, whereas the shear modulus is time independent:

$$\dot{K}(t) < 0,\quad G(t) = G_0,\quad J(t) = 1/G_0$$

We use the first equation of table 2 now and get

$$\nu(t) = E(t)/2\,G_0 - 1$$

Poisson's ratio is a monotonous decreasing function of time.

c) The "relaxation strengths" in shear and compression are equal, viz.

$$\dot{G}(t)/G_0 = \dot{K}(t)/K_0.$$

This case may be shown to correspond to a constant Poisson's ratio. Indeed inserting $\nu(t) = \nu_0$ into the third and fourth equation of table 2 and equating both expressions, yields

$$3\,K(t)\,[1 - 2\,\nu_0] = 2\,G(t)\,[1 + \nu_0].$$

As from the same equations of table 2, inserting $t = 0$, we have

$$3\,K_0\,[1 - 2\,\nu_0] = 2\,G_0\,[1 + \nu_0],$$

we get just assumption c.

We may generalise these three extreme cases to the following statement: If in a certain logarithmic time region the occurring relaxation strength in shear (compression) is larger than those in compression (shear), Poisson's ratio will be an increasing (decreasing) function of time in this region. In formulas:

$$\begin{aligned} |\,\dot{G}(t)/G_0\,| &> |\,\dot{K}(t)/K_0\,| & \dot{\nu}(t) &> 0 \\ \dot{G}(t)/G_0 &= \dot{K}(t)/K_0 & \dot{\nu}(t) &= 0 \\ |\,\dot{G}(t)/G_0\,| &< |\,\dot{K}(t)/K_0\,| & \dot{\nu}(t) &< 0. \end{aligned}$$

In the molecular interpretation this means: A molecular movement, which contributes stronger to change of shape (volume) than to change of volume (shape), will give rise to an increase (decrease) in Poisson's ratio.

For polymers in the solid phase it is plausible that the contribution of molecular processes to shear will be at least as strong as to compression generally. This would be equivalent to the statement that Poisson's ratio will be an increasing function of time and temperature. However, this statement must not be considered to be proven on experimental grounds today.

Abstract

The linear viscoelastic behaviour of isotropic materials under three dimensional stress distributions is treated by means of a generalised superposition principle, which yields the state of stress under known strain history and vice versa.

The material is completely characterised mechanically, if two independent characteristic material functions are determined. As such we may choose:

1. the creep compliances in simple shear, isotropic compression and linear extension $J(t)$, $B(t)$ and $F(t)$ (monotonously increasing functions of time).
2. the stress relaxation moduli in simple shear, isotropic compression and linear extension $G(t)$, $K(t)$ and $E(t)$ (monotonously decreasing functions of time),
3. a time dependent Poisson's ratio $\nu(t)$ (varying unrestrictedly between 0 and 1/2).

The relationships between these functions are given.

The shear modulus $G(t)$ as well as the bulk $K(t)$ may show independent dispersion regions. A dispersion in the shear modulus without dispersion in the bulk modulus leads to an increase in Poisson's ratio, a dispersion in the bulk modulus without dispersion in the shear modulus would lead to a decrease in Poisson's ratio. If the "relaxation strengths" in shear modulus and bulk modulus are equal, Poisson's ratio remains constant.

From the consideration of the experimental facts on high polymers known to day, it is emphasized that a transition region in shear modulus will generally be accompanied by an increase in Poisson's ratio and may perhaps be followed by a slight relaxation of the bulk modulus.

Zusammenfassung

Es wird das lineare viskoelastische Verhalten isotroper Materialien unter dreidimensionalen Spannungszuständen behandelt. Die Grundlage der Theorie ist ein verallgemeinertes Superpositionsprinzip, aus dem sich der Spannungszustand berechnen läßt, wenn der Deformationszustand und seine Vorgeschichte bekannt sind, oder der Deformationszustand, wenn der Spannungszustand und seine Vorgeschichte bekannt sind.

Als charakteristische, zeitabhängige Materialfunktionen kommen in Frage:

1. Die Kriechfunktionen (Nachgiebigkeiten) bei einfacher Scherung, isotroper Kompression und einfacher Dehnung: $J(t)$, $B(t)$ und $F(t)$ (monoton wachsende Funktionen der Zeit).

2. Die Spannungsrelaxationsmoduli bei einfacher Scherung, isotroper Kompression und einfacher Dehnung: $G(t)$, $K(t)$ und $E(t)$ (monoton abnehmende Funktionen der Zeit).
3. Ein zeitabhängiges Poissonsches Verhältnis $\nu(t)$.

Zwei dieser charakteristischen Materialfunktionen – gehörig zu Experimenten verschiedener geometrischer Typen – sind ausreichend zur vollständigen Beschreibung des mechanischen Verhaltens. Alle anderen charakteristischen Funktionen können dann daraus abgeleitet werden.

Sowohl der Scherungsmodul $G(t)$, als auch der Kompressionsmodul $K(t)$ können eine Reihe voneinander unabhängiger Dispersionsgebiete aufweisen. Ein Dispersionsgebiet im Scherungsmodul ohne ein zugehöriges Dispersionsgebiet im Kompressionsmodul führt zu einem Ansteigen des Poissonschen Verhältnisses. Der bis jetzt noch nicht experimentell gefundene Fall eines Dispersionsgebietes im Kompressionsmodul ohne ein zugehöriges Dispersionsgebiet im Scherungsmodul führt zu einem Absinken des Poissonschen Verhältnisses. Haben Scherungsmodul und Kompressionsmodul dieselbe „Relaxationsstärke", so bleibt das Poissonsche Verhältnis konstant.

Aus dem heutzutage bekannten experimentellen Tatsachenmaterial an Hochpolymeren erwarten wir, daß ein Übergangsgebiet im Scherungsmodul von einem Ansteigen des Poissonschen Verhältnisses und möglicherweise von einer schwachen Dispersion des Kompressionsmoduls begleitet wird.

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Schwingungsdämpfung und Einfriertemperatur an Mischpolymerisaten, Polymerisatgemischen und Lösungen*)

Von Ernst Jenckel und Hans Ulrich Herwig

Mit 13 Abbildungen in 14 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 23. April 1956)

A. Einleitung

Vereinigt man zwei niedermolekulare Flüssigkeiten miteinander, so können sie sich entweder zu einer einzigen Phase lösen oder sie bilden bei mehr oder weniger beschränkter Löslichkeit ein Gemenge aus 2 Phasen. Schließlich können auch die beiden Flüssigkeiten eine chemische Verbindung miteinander bilden mit einer mittleren Bruttozusammensetzung, welche ihrerseits mit den beiden ursprünglichen Komponenten eine Lösung oder ein Gemenge bilden kann. Was hier für die Gleichgewichte zwischen den Flüssigkeiten gesagt wurde, gilt ganz entsprechend für diejenigen zwischen den Gläsern, welche ja nur eingefrorene Flüssigkeiten darstellen[1]).

Entsprechend der unterschiedlichen physikalischen, und oder chemischen Konstitution, wie sie im Auftreten von 1 oder 2 Phasen, bzw. einer chemischen Verbindung zum Ausdruck kommt, können die physikalischen, und hier besonders interessierend die mechanischen Eigenschaften bei gleicher analytischer Zusammensetzung ganz verschieden sein.

Ganz die entsprechenden Verhältnisse liegen bei den hochpolymeren Gemischen vor. Vereinigt man zwei verschiedene hochmolekulare Stoffe miteinander, so können sie ebenfalls im Gleichgewicht entweder eine homogene Lösung oder ein heterogenes Gemenge bilden. Außerdem kann man Verbindungen erhalten, indem man ein Mischpolymerisat aus den beiden Komponenten herstellt. Während jedoch aus 2 niedermolekularen Komponenten nur eine beschränkte Anzahl von Verbindungen herzustellen ist, kann man durch Mischpolymerisation unendlich viele Verbindungen mit stetig sich ändernder Zusammensetzung erhalten.

Im folgenden werden diese unterschiedlichen Zustände mit Hilfe der Schwingungsdämpfung und der Bestimmung der Einfriertemperatur untersucht. Beide Bestimmungsmethoden hängen miteinander zusammen, da erfahrungsgemäß das Maximum der Schwingungsdämpfung in der Nähe der Einfriertemperatur liegt, bei der die Schmelze zum Glase erstarrt. Während bei den niedermolekularen Stoffen Löslichkeit oder Unlöslichkeit bzw. Verbindungsbildung meist leicht festgestellt werden können, ist das bei den Hochpolymeren viel schlechter der Fall. Andererseits interessiert bei den Hochpolymeren wegen ihrer Verwendung als Kunststoffe gerade das mechanische Verhalten. Der Zusammenhang zwischen dem mechanischen Verhalten und dem Zustand ist daher sowohl für die Ermittlung des Zustandes als auch für die Übersicht über das zu erwartende

*) Vortrag, gehalten auf der Wissenschaftlichen Arbeitstagung der Deutschen Rheologen-Vereinigung in Bad Oeynhausen am 20. 10. 1955.

[1]) Von Zustandsänderungen durch Kristallisation sei hier wie im folgenden ganz abgesehen.

mechanische Verhalten eines Kunststoffes von Wichtigkeit.[2])

B. Ergebnisse der Messungen

1. *Mischpolymerisate*

a) Schwingungsdämpfung

In den Abb. 1 u. 2 sind für die Mischpolymerisate aus Styrol und Methylacrylat die gemessenen Werte des logarithmischen Dekrements der Dämpfung Λ und des effektiven Schubmoduls G_{eff} gegen die Temperatur aufgetragen. Die Kurven zeigen das typische Verhalten, nämlich fast rein elastisches Verhalten (mit einem Schubmodul der Größenordnung 10^{10} dyn/cm²) bei tiefen Temperaturen, ausgesprochen plastisch-elastisches Verhalten in der Nähe des Einfrierbereiches und wieder fast rein elastisches Verhalten (mit einem wesentlich kleineren G-Modul) bei höheren Temperaturen. Hieran schließt sich viskoses Fließen, durch dessen Einsetzen dieser Meßmethode eine obere Grenze der Temperatur gesetzt ist.

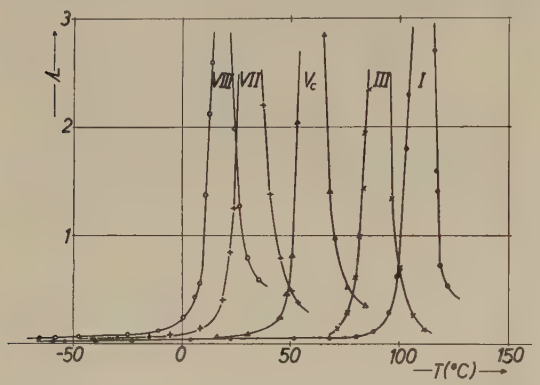


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des logarithmischen Dekrementes der Mischpolymerisate des Systems Styrol-Methylacrylat (Zusammensetzung s. Tab. 1); Gleichmäßige Verschiebung des Maximums mit der Zusammensetzung

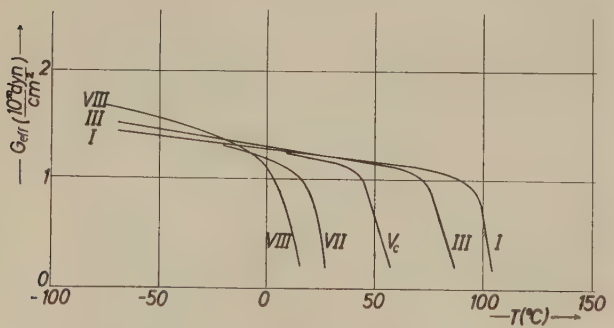


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des effektiven Schubmoduls der Mischpolymerisate des Systems Styrol-Methylacrylat (Zusammensetzung s. Tab. 1); Gleichmäßige Verschiebung des Abfalles mit der Zusammensetzung

Die Dämpfungsmaxima der Mischpolymerisate haben die durchschnittliche Breite (bei $\Lambda = 2$) von etwa 12°. Ihre Temperaturlage T_M ist eine fast lineare Funktion ihrer gewichtsmäßigen Zusammensetzung Γ (siehe Abb. 5).

Ganz entsprechend den Dämpfungsmaxima verschieben sich die Kurven des effektiven Schubmoduls.

b) Einfriertemperatur

In Abb. 3 ist der Brechungsindex der Mischpolymerisate gegen die Temperatur aufgetragen. Er ändert sich auf zwei sich schneidenden Geraden, deren Schnittpunkt

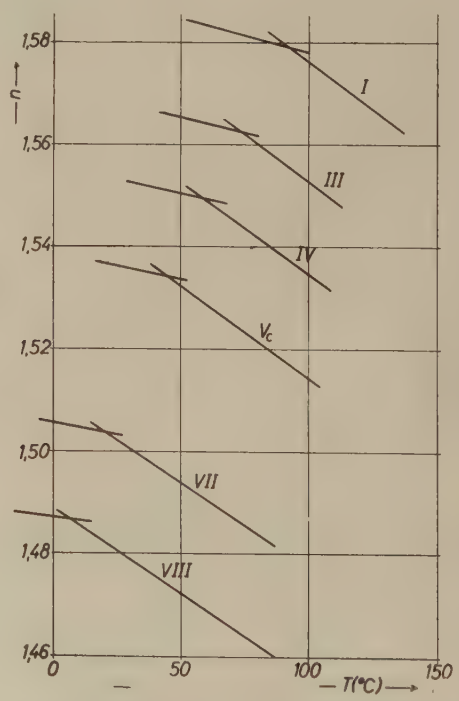


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex der Mischpolymerisate des Systems Styrol-Methylacrylat (Zusammensetzung s. Tab. 1); Gleichmäßige Verschiebung der Einfriertemperatur mit der Zusammensetzung

[2]) Erst nach Abschluß dieser Arbeit wurde uns eine Mitteilung von W. Breuers, W. Hild, H. Wolff, W. Burmeister und H. Hoyer, Tagungsbericht Plaste, (Berlin 1954), bekannt. Hier wird ebenfalls mit Hilfe der Torsionsdämpfung eine Unterscheidung zwischen Mischpolymerisat, weichgemachter Lösung und heterogenem Gemenge an Gemischen aus Buna S III (Butadien-Styrol-Mischpolymerisat) und Perbunan (Butadien-Acrylsäurenitril-Mischpolymerisat) einerseits und Polyvinylchlorid und Polystyrol andererseits durchgeführt mit dem gleichen Ergebnis wie in der vorliegenden Arbeit.

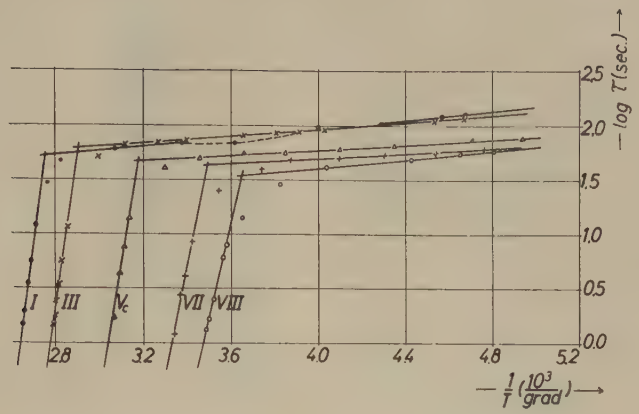


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit der Mischpolymerisate des Systems Styrol-Methylacrylat (Zusammensetzung s. Tab. 1); Gleichmäßige Verschiebung der Einfriertemperatur mit der Zusammensetzung

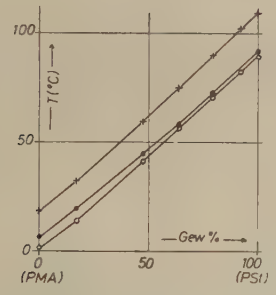


Abb. 5. Dämpfungsmaximum (+) und Einfriertemperatur (○ aus Temperaturverlauf der Relaxationszeit, ● refraktrometrisch) in Abhängigkeit von der gewichtsmäßigen Zusammensetzung der Mischpolymerisate des Systems Styrol-Methylacrylat

die Einfriertemperatur T_E liefert. Diese refraktometrisch ermittelten Einfriertemperaturen T_E ändern sich ebenfalls fast linear mit der gewichtsmäßigen Zusammensetzung Γ (Abb. 5).

Die Einfriertemperatur kann auch ermittelt werden, indem man aus den Schwingungsversuchen die Relationszeit τ bei jeder Temperatur herleitet. (Zur Berechnung vgl. Abschnitt D, 1). Man erhält dann für den Zustand der Schmelze einerseits und den des Glases andererseits die zu erwartenden Geraden von ln τ gegen die reziproke Temperatur (Abb. 4). Der Schnittpunkt dieser Geraden gibt die Einfriertemperaturen T_E an, die ebenfalls in Abb. 5 eingetragen sind und mit den refraktometrisch ermittelten bis auf wenige Grad übereinstimmen. Der Unterschied dürfte aus den etwas verschiedenen Abkühlungsbedingungen in beiden Versuchen leicht zu verstehen sein.

2. Gemische von Polymerisaten

a) Schwingungsdämpfung

In den Abb. 6 und 7 ist das logarithmische Dekrement Λ in Abhängigkeit von der Temperatur für Gemische aus Polymethylmethacrylat und Polyvinylacetat und für Gemische aus zwei Mischpolymerisaten der Reihe Styrol-Methylacrylat wiedergegeben. Für das erste System sind die entsprechenden effektiven Schubmoduli G_{eff} in Abb. 8 dargestellt; für das zweite System sind diese nicht hinreichend genau anzugeben, da die Oberflächen der Meßproben zu uneben sind. Die Dämpfungskurven weisen durchweg zwei Maxima auf, und zwar jeweils an den Stellen der beteiligten Komponenten. Die Intensität der Maxima richtet sich nach dem Mischungs-

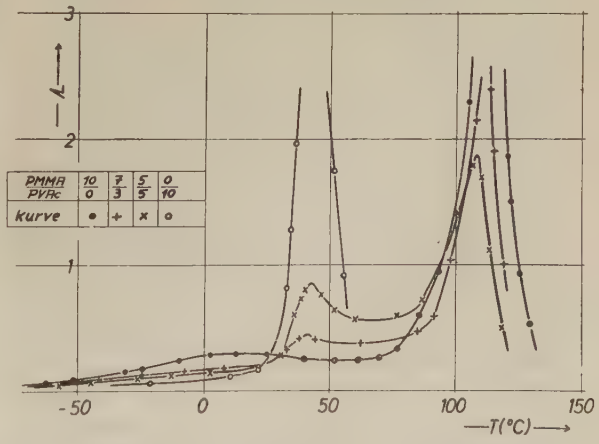


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit des logarithmischen Dekrementes der Polymerisatgemische aus Polymethylmethacrylat und Polyvinylacetat; jede Phase weist ihr eigenes Maximum auf

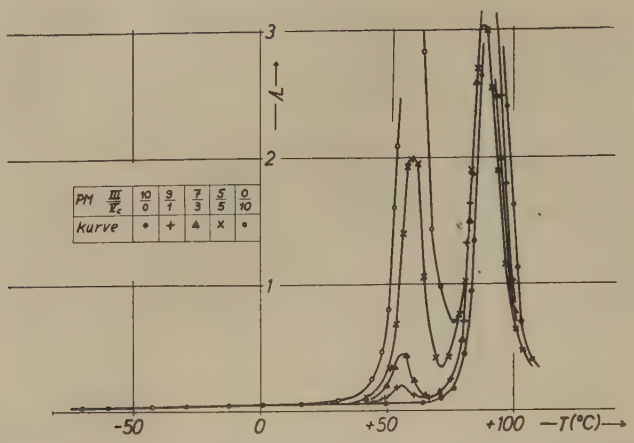


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit des logarithmischen Dekrementes der Polymerisatgemische aus den Mischpolymerisaten III und V_c des Systems Styrol-Methylacrylat; jede Phase weist ihr eigenes Maximum auf

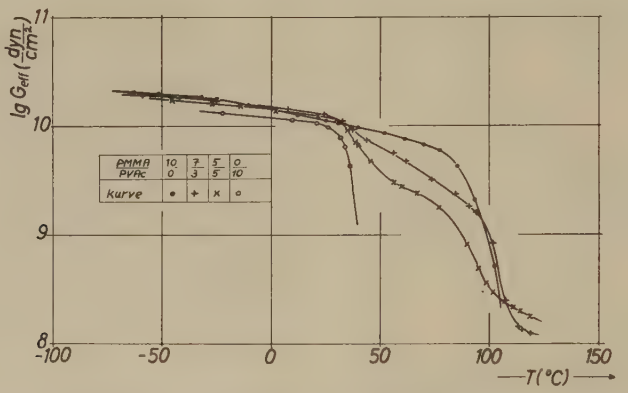


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit des effektiven Schubmoduls der Polymerisatgemische aus Polymethylmethacrylat und Polyvinylacetat; zweifacher Abfall des Moduls in den Gemischen

verhältnis, ist aber keine einfache Funktion desselben. Der Schubmodul zeigt entsprechend an jeweils zwei Stellen einen plötzlichen Abfall um einen mehr oder weniger großen Betrag. Für das System Polystyrol-Polymethylacrylat, innerhalb dessen sich nur optisch trübe Folien herstellen ließen, sind diese Beobachtungen einleuchtend. Es handelt sich hier um ein Zweiphasensystem, in dem offenbar jede Phase ihren eigenen Einfriervorgang erlebt. Im Falle des Systems Polymethylmethacrylat-Polyvinylacetat war ein solches Verhalten von vorneherein nicht zu erwarten, weil die verwendeten Mischfolien (die noch 2–3% Chloroform enthielten) klar durchsichtig waren. Wenn nun in den Dämpfungskurven trotzdem zwei deutliche Maxima auftreten (die, wenn man das Chloroform vollständig entfernt, eher noch stärker hervortreten), so kann dieser Befund nur darauf zurückgeführt werden, daß die Folien auch aus zwei Phasen bestehen, die jedoch in so kleinen Tröpfchen vorliegen, daß sie nicht zu einer Trübung führen.

Ein Gemisch polymerer Komponenten, die in ihrer Zusammensetzung nur mehr oder weniger voneinander verschieden sind, liegt in den Mischpolymerisaten V_a und V_c vor. Die Probe V_a unterscheidet sich von V_c (auf Grund der Polymerisation der gleichen Monomeren-Ausgangsmischung bis zu höherem Umsatz – siehe Abschnitt E, 1) durch seine erhebliche chemische Uneinheitlichkeit. Die Probe V_a ist optisch trübe. Man kann jedoch nicht mehr als *ein* Dämpfungsmaximum erwarten (vgl. Abb. 9), da der Unterschied in der Zusammensetzung der Phasen bedeutend kleiner ist, als der Breite des Maximums einer chemisch einheitlichen Probe, z. B. V_c, entspricht. Der chemisch uneinheitliche Charakter der Probe V_a bewirkt jedoch eine Verbreiterung des Einfrierbereiches der Probe, die in einem besonders flachen Anstieg der Λ-Kurve und in einem besonders flachen

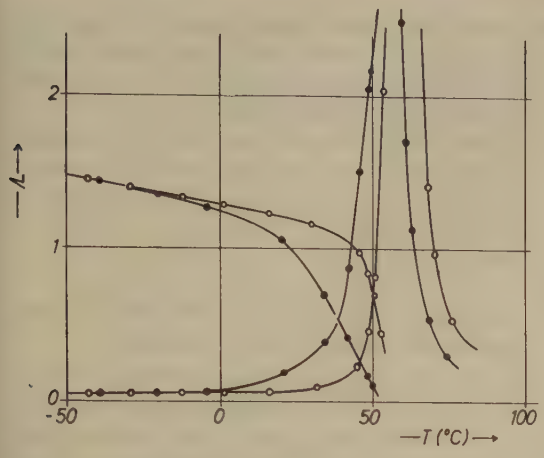


Abb. 9. Temperaturverlauf von Λ und G_{eff} für das chemisch-einheitliche (V_c; Kurve ○) und das chemisch-uneinheitliche (V_a; Kurve ●) Mischpolymerisat, hergestellt aus der gleichen Monomerenausgangsmischung. – Breiteres Einfrierintervall in der uneinheitlichen Probe

Abfall der G_{eff}-kurve ihren Ausdruck findet. Die veränderte Temperaturlage des Maximums der Dämpfung ist durch die andere mittlere (sog. integrale oder totale) Zusammensetzung des Polymerisates V_a gegenüber V_c bedingt.

b) Einfriertemperatur

Die trüben Folien aus den Gemischen von Polystyrol und Polymethylacrylat erlaubten meist keine Messung des Brechungsindex. Lediglich an den in Abb. 10 wiedergegebenen Mischungen konnte ein verhältnismäßig scharfer Brechungsindex beobachtet und gemessen werden. Diese Folien weisen sämtlich zwei Brechungsindizes auf, je einen in unmittelbarer Nähe desjenigen der Komponenten. Jeder Brechungsindex ändert sich für sich mit der Temperatur auf zwei sich schneidenden Geraden. Die beiden Schnittpunkte geben die Einfriertemperaturen der betreffenden Mischfolie an; sie fallen zusammen mit den Einfriertemperaturen der Komponenten. Z. B. stimmt in einem Gemisch aus reinem Polystyrol und dem Mischpolymerisat V_c aus Styrol und Methylacrylat (siehe Abb. 10 oben) der eine Brechungsindex mit dem des reinen Polystyrols fast überein und der andere mit dem des Mischpolymerisates V_c; das gleiche gilt für eine Mischung aus den Mischpolymerisaten V_c und III. Dieses Verhalten ist charakteristisch für ein heterogenes Gemisch aus zwei Stoffen.

An den klar durchsichtigen Folien aus den Gemischen von Polymethylmethacrylat und Polyvinylacetat wurde jeweils nur ein einziger Brechungsindex beobachtet, der dem Betrage nach zwischen denen der beiden Komponenten liegt (siehe Abb. 10 unten). Seine Temperaturabhängigkeit ist dagegen durch drei sich schneidende Geraden gegeben und dementsprechend ebenfalls durch zwei Einfriertemperaturen gekennzeichnet. Die beiden Einfriertemperaturen des Gemisches stimmen in jeder Reihe jeweils mit den Einfriertemperaturen der reinen Komponenten fast überein. Dieses Verhalten kann man nur verstehen, wenn man annimmt, daß – wie schon erwähnt – in den untersuchten Folien, obwohl diese optisch völlig klar erscheinen, doch zwei Phasen vorliegen, aber in Tröpfchen, deren Durchmesser klein ist verglichen mit der Wellenlänge des Lichtes, so daß keine Trübung auftritt, siehe [3]) u. [4]).

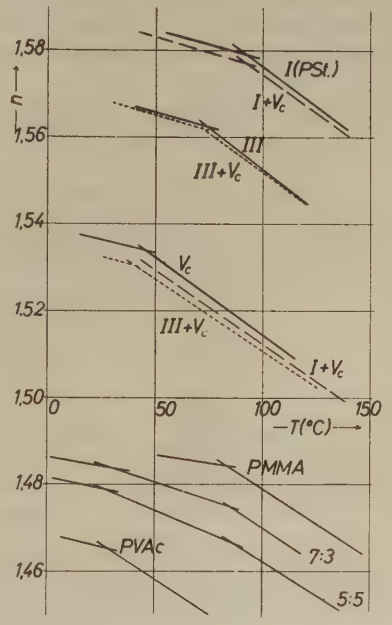


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes von Polymerisatgemischen. – Gemische von Polymerisaten zeigen entweder zwei Kurven des Brechungsindex mit je einem Knick oder eine Kurve mit zwei Knicken, also jedenfalls zwei Einfriertemperaturen

Durch längeres Tempern bei 150° C nahmen diese Mischfolien eine leicht bläuliche Trübung an. Der Brechungsindex konnte dann nicht mehr gemessen werden.

Die Bestimmung der Einfriertemperatur aus der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ gelingt nicht, weil die beobachte-

[3]) Hier mag auch der etwas kleinere Unterschied im Brechungsindex der Komponenten gegenüber dem System Polystyrol-Polymethylacrylat beitragen.

[4]) Vgl. auch L. E. Nielsen u. a., J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1435 (1953) und K. L. Floyd, Brit. J. Appl. Phys. **3**, 372 (1952).

ten Λ-Kurven mit zwei Maxima sich nicht hinreichend genau in zwei Glockenkurven zerlegen lassen und daher die zu jedem Maximum gehörige τ-Kurve nicht über einen hinreichenden Temperaturbereich verfolgt werden kann.

3. Lösungen

Es ist uns nicht gelungen, ein geeignetes Gemisch hochpolymerer Stoffe zu finden, bei dem wir auf Grund optischer Klarheit und des Auftretens nur eines Dämpfungsmaximums und einer Einfriertemperatur bei mittlerer Temperatur gegenseitige Lösung hätten annehmen dürfen. Wir haben statt dessen die Lösung durch ein niedermolekulares Lösungsmittel (Chloroform) erreicht, welches dem heterogenen Gemisch von Polymethylmethacrylat und Polyvinylacetat (7:3) zugefügt wurde. Abb. 11 gibt die

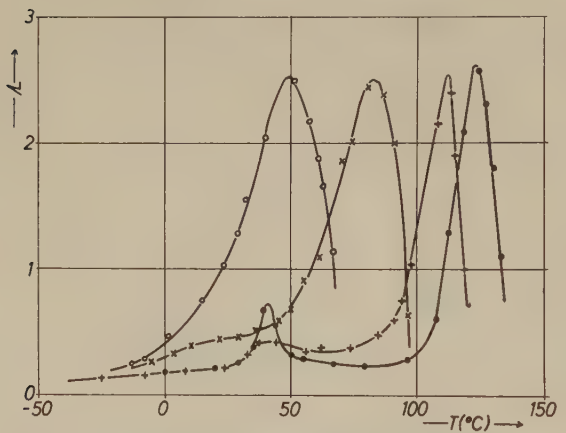


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit des logarithmischen Dekrementes des Polymerisatgemisches Polymethylmethacrylat-Polyvinylacetat (7:3) für verschiedene Gehalte an niedermolekularem Weichmacher (Chloroform); • = < 1% Chloroform, + = 3% Chloroform, × = 12% Chloroform, ○ = 22% Chloroform

Schwingungsdämpfung Λ in Abhängigkeit von der Temperatur an Proben dieses Systems bei verschiedenen Chloroformgehalten wieder. Selbstverständlich wird für das praktisch lösungsmittelfreie Gemisch das große Maximum bei 123°C, das der Polymethylmethacrylat-Phase entspricht, durch das als Weichmacher wirkende Chloroform zu tieferen Temperaturen verschoben. Darüber hinaus wird aber die Glockenkurve deutlich sehr viel breiter. Auch das kleine Maximum bei etwa 40°C, das der Polyvinylacetat-Phase entspricht, verflacht sehr stark, ändert aber seine Temperaturlage kaum. Ein Chloroformzusatz von 12% läßt noch eine Andeutung des zweiten Maximums erkennen; nach Zusatz von 22% wird nur noch eine einzige breite Glockenkurve beobachtet. Hier dürfte vollständige Lösung erreicht sein.

Über den Einfriervorgang beim Übergang vom zweiphasigen hochpolymeren Gemenge zur einphasigen Lösung in einem niedermolekularen Lösungsmittel hoffen wir später berichten zu können.

C. Das plastisch-elastische Verhalten in homogenen und heterogenen Systemen

Es war der Ausgangspunkt dieser Untersuchung, das plastisch-elastische Verhalten von Mischpolymerisaten, Polymerisatgemischen und Polymerisatlösungen zu untersuchen. Es ergibt sich, daß heterogene Polymerisatgemische das Verhalten der beiden Phasen nebeneinander zeigen, d. h. also zwei Dämpfungsmaxima aufweisen, die den beiden Phasen entsprechen. Dabei können die beiden Phasen in so feiner Verteilung auftreten, daß sie sich durch eine Trübung optisch noch nicht bemerkbar machen. Mischpolymerisate sowohl wie Lösungen von Polymerisaten, also einphasige Systeme, zeigen nur ein einziges Maximum der Dämpfung, welches je nach der Zusammensetzung bei einer Temperatur zwischen denen der beiden reinen Komponenten liegt. Es müssen daher für die Temperaturlage des Dämpfungsmaximums die zwischenmolekularen Kräfte ebenso wesentlich sein wie die Kräfte innerhalb des Moleküls.

Wenn im heterogenen System die Verteilung der Phasen immer feiner wird, so muß man schließlich zum homogenen System gelangen. Vermutlich werden dabei die Dämpfungsmaxima der beiden Phasen immer breiter werden und schließlich zu einem einzigen Maximum mittlerer Temperaturlage verschmelzen. Die vorliegende Arbeit bringt hierzu kein Beispiel, jedoch berichtet L. E. Nielsen[3]), daß Mischfolien aus Polyvinylchlorid und einem Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisat transparent sind und nur ein einziges, wenn auch sehr breites Dämpfungsmaximum aufweisen.

D. Weitere Bemerkungen

1. Elastizität und Plastizität des Materials

Das plastisch-elastische Verhalten eines Stoffes läßt sich mathematisch durch Differentialgleichungen beschreiben, die die zeitliche Änderung der aufgeprägten Spannung aus rein elastischen und rein plastischen Anteilen zusammensetzen. Der Vorstellung dien-

lich ist die Wiedergabe des Verhaltens an Hand der entsprechenden mechanischen Modelle. Zur Beschreibung eines einzigen Dämpfungsmaximums benötigt man bereits ein Modell entsprechend der Abb. 12a. Dagegen

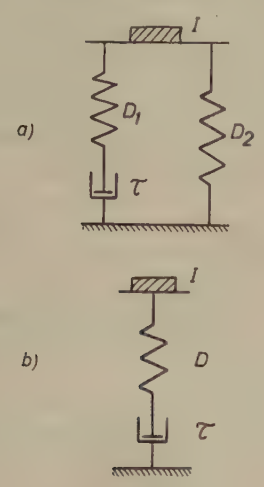


Abb. 12. a) sog. 1½faches Maxwellsches Modell; b) einfaches Maxwellsches Modell; I = Trägheitsmoment; D (bzw. D_1 und D_2) = Richtmoment, τ = Relaxationszeit

läßt sich der ansteigende Ast der experimentellen Dämpfungskurven in guter Näherung auch durch das einfache Modell (Abb. 12b) beschreiben, das der Maxwellschen Gleichung entspricht. Für den vorliegenden Fall der Torsionsbeanspruchung hat diese die Form

$$\dot{M} + \frac{1}{\tau} M - D\dot{\varphi} = 0 \qquad [1]$$

mit M = Drehmoment
D = Richtmoment
τ = Relaxationszeit
φ = Drehwinkel

Die Verbindung mit der Bewegungsgleichung für freie Torsionsschwingungen

$$M - I\ddot{\varphi} = 0 \qquad [2]$$

führt zur Schwingungsgleichung unseresVersuches

$$\dddot{\varphi} + \frac{1}{\tau}\ddot{\varphi} + \frac{D}{I}\varphi = 0, \qquad [3]$$

aus welcher nach Integration und Berücksichtigung der Anfangsbedingungen folgende Beziehungen für die Schwingungsdauer ϑ bzw. das logarithmische Dekrement Λ der Dämpfung folgen:

$$\vartheta = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{D}{I} - \left(\frac{1}{2\tau}\right)^2}} \qquad [4]$$

bzw.

$$\Lambda = \frac{\vartheta}{2\tau}. \qquad [5]$$

Für den rein elastischen Modellanteil folgt hieraus

$$D = 4\pi^2 \frac{I}{\vartheta^2}\left[1 + \left(\frac{\Lambda}{2\pi}\right)^2\right] = D_{eff}\left[1 + \left(\frac{\Lambda}{2\pi}\right)^2\right], \qquad [6]$$

für den rein plastischen:

$$\tau = \frac{\vartheta}{2\Lambda}. \qquad [7]$$

Zu bemerken ist hier, daß D_{eff} (das sog. dynamische oder effektive Richtmoment) und Λ (das logarithmische Dekrement der Dämpfung) modellunabhängige, direkt aus den Schwingungsmessungen hergeleitete Größen sind (vgl. Abschnitt E, 3), daß dagegen die Größen D und τ an das einfache Maxwellsche Modell gebunden sind, an Hand dessen die Gleichungen (6) u. (7) hergeleitet sind. – Im Rahmen der Anwendbarkeit dieses Modelles sind D bzw. τ Maße für die Elastizität bzw. Plastizität des Stoffes.[5])

2. Relaxationszeit und Einfriertemperatur

Für die Änderung der Relaxationszeit als einer ausgesprochenen Geschwindigkeitskonstante mit der Temperatur darf man folgende Beziehung unterstellen:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{E}{RT}}. \qquad [8]$$

Dementsprechend sollte man in einer logarithmischen Darstellung von τ gegen die reziproke Temperatur Geraden erwarten. Wie Abb. 4 zeigt, beobachtet man jedoch stets zwei Geraden, die sich zwar nicht eigentlich schneiden, die aber doch in einem engen Temperaturbereich von 10 bis 15° in einem kurzen Bogen ineinander übergehen. Der Temperaturkoeffizient der Relaxationszeit ist dabei bei der höheren Temperatur größer, bei der tieferen Temperatur kleiner.

Gerade dieses Verhalten entspricht nun dem Einfrieren einer Schmelze zu einem Glase. Dementsprechend sollte der (durch Verlängerung der beiden Geraden erhaltene) Schnittpunkt der Einfriertemperatur entsprechen.

In Abb. 5 sind die so ermittelten Einfriertemperaturen den refraktrometrisch bestimmten (für die Mischpolymerisate des Systems Styrol-Methylacrylat) gegenübergestellt. Sie

[5]) Die Abhängigkeit von der Frequenz wird durch die einfachen Modelle nicht richtig wiedergegeben. Die Meßwerte dieser Arbeit beziehen sich jedoch auf eine bestimmte Frequenz bzw. Schwingungsdauer, nämlich ϑ = 7 sec.

unterscheiden sich nur um wenige Grade voneinander[6]).

3. Über den Zusammenhang zwischen Aktionskonstante und Aktivierungsenergie

Nach Gl. 8 wird die Relaxationszeit durch zwei Konstanten, nämlich τ_0 mit der Bedeutung einer Aktionskonstante und durch eine (scheinbare) Aktivierungsenergie E, bestimmt. Es wurde bereits früher festgestellt[7]), daß beide Größen nicht unabhängig voneinander sind; für Polymethylmethacrylat, das mit wechselnden Mengen Butylacetat oder Chloroform weichgemacht worden war, wurde die Beziehung

$$-\log \tau_0 = 0{,}57\, E + 2 \qquad [9]$$

festgestellt. Diese Beziehung, die in der gleichen Form auch für chemische Reaktionen gilt, besagt, daß mit Abnahme von E eine Zunahme von τ_0 verbunden ist, wodurch der Abnahme der resultierenden Relaxationszeit τ weitgehend entgegengewirkt wird. Die vorliegenden Versuche zeigen nun, daß das reine Polystyrol und eine mit Chloroform weichgemachte Probe Polystyrol ebenfalls der Gl. 9 sehr gut gehorchen, welche dadurch, wie Abb. 13 zeigt, über etwa 40 Zehnerpotenzen der Aktionskonstante erfüllt ist.

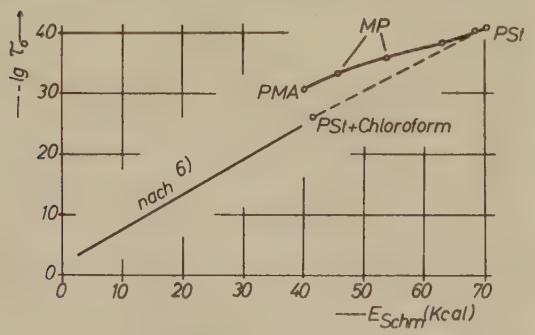


Abb. 13. Zusammenhang zwischen Aktionskonstante und Aktivierungsenergie

Betrachtet man dagegen das Verhalten der Mischpolymerisate bis zum reinen Polymethylacrylat, so trifft Gl. 9 mit den oben angegegebenen Zahlenwerten offenbar nicht mehr zu. Vielmehr müßte, wenn man die Form der Gleichung für richtig hält und ebenso den Faktor 0,57, der Summand 2 vergrößert werden bis auf den Wert 7 im Falle des reinen Polymethylacrylates. Nun haben das hier untersuchte Polystyrol und das früher untersuchte Polymethylmethacrylat etwa die gleiche Einfriertemperatur von ungefähr 84° C, während diejenige des Polymethylacrylates viel tiefer liegt. Vielleicht besteht hierin die wesentliche Ursache für die Veränderung des Summanden 2 auf 7 in Gl. 9.

E. Experimentelle Angaben

1. Herstellung der Polymerisate

Bei den Polymerisaten Polymethylmethacrylat und Polyvinylacetat handelt es sich um technische Produkte, deren Polymerisationsgrade zu 3000 bzw. 850 angegeben werden.

Zur Herstellung der Mischpolymerisate des Systems Styrol-Methylacrylat wurden die reinen Komponenten durch Vakuumdestillation gereinigt (Styrol $p = 12$ mm Hg, $T = 35°$ C und Methylacrylat $p = 114$ mm Hg und $T = 31°$ C). Die reinen Monomeren bzw. eingewogene Mischungen wurden dann in Bombenrohren eingeschmolzen und in einem elektrisch heizbaren Aluminiumblock in weniger als 10 min auf 135° C gebracht. Diese Bedingungen hatten sich als vorteilhaft erwiesen, da bei der Polymerisation unter 130° C nur unlösliche oder begrenzt quellbare Produkte entstehen, andererseits bei zu hohem Katalysatorgehalt die Ketten nicht lang genug und daher die Folien brüchig werden. Die erhaltenen Polymerisate wurden aus ihrer Lösung in Toluol mit Methanol zweimal umgefällt und anschließend eine Woche lang bei 70–80° C im Vakuumschrank getrocknet.

Zur Charakterisierung der Produkte wurden auch Viskositätsmessungen durchgeführt, deren Resultate in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind[8]):

Tabelle 1

Die Viskositätszahlen $[\eta] = \lim \frac{\eta_{sp}}{c}$ der Mischpolymerisate des Systems Styrol-Methylacrylat; Lösungsmittel Benzol, $T = 30°$ C

Mischpolymerisat	I(PSt)	II	III	IV	V	VII	VIII(PMA)
Gew.% Styrol	100	92	79	64	43	17	0
$[\eta]$	0,92	1,01	1,14	1,27	1,45	1,07	0,76

Bekanntlich werden bei der Mischpolymerisation die beiden Komponenten im allgemeinen nicht in dem gleichen Mengenverhältnis in das Polymerisat eingebaut, wie sie in der Monomerenmischung vorliegen, sondern es wird die eine Komponente bevorzugt eingebaut. Auf die hierher gehörige Theorie kann nur hingewiesen werden[9]). Sowohl die Zusammensetzung des momentan ge-

[6]) Die Temperatur des Maximums der Schwingungsdämpfung liegt, wie man sieht, um wenig höher. Danach handelt es sich hier nicht um die Einfriertemperatur, sondern, wie man aus der Verschiebung des Maximums mit der Frequenz erkennt, um die Temperatur, bei der Relaxationszeit und Schwingungsdauer kommensurabel werden. Vgl. E. Jenckel in: H. A. Stuart „Die Physik der Hochpolymeren", Bd. III, S. 631. (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1955.)

[7]) E. Jenckel und K. H. Illers, Z. Naturforschg. 9a, 440 (1954).

[8]) Trotz gleicher Polymerisationsbedingungen (abgesehen von Dauer und Umsatz) laufen die Werte $[\eta]$ durch ein ausgeprägtes Maximum bei etwa 40 Gew.% Styrol.

[9]) Vgl. L. Küchler „Polymerisationskinetik" (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1953).

bildeten Polymeren (die sog. differentielle Zusammensetzung) Φ wie auch die totale (integrale) Zusammensetzung $F = \frac{1}{U}\int \Phi dU$ des gebildeten Polymeren nach einem gewissen Umsatz U läßt sich nach der Theorie mit zwei Parametern r_1 und r_2 berechnen, die jeweils ein Verhältnis aus zwei bestimmten Geschwindigkeitskonstanten darstellen.

Für unser System haben diese Parameter die Zahlenwerte $r_1 = 0{,}825$ und $r_2 = 0{,}238$. Bei der Berechnung der differentiellen Zusammensetzung Φ für verschiedene Ausgangsmischungen der Monomeren in Abhängigkeit vom Umsatz U ergibt sich, daß aus einer Ausgangsmischung mit 0,831 Mol% Styrol (sog. Azeotrope) unverändert über den gesamten Umsatz ein Polymerisat eben dieser gleichen Zusammensetzung entsteht, daß aber bei allen anderen Ausgangsmischungen sich die Zusammensetzung des Polymerisates im Laufe der Polymerisation mehr oder weniger ändert. Um Polymerisate hinreichender chemischer Einheitlichkeit zu erhalten, muß man also im allgemeinen die Polymerisation früher oder später unterbrechen. Wir haben die Polymerisation so zeitig abgebrochen, daß nach den erwähnten mit der Theorie berechneten Kurven (Φ, U) höchstens ein Unterschied zwischen der differentiellen Zusammensetzung des zuerst und der des zuletzt gebildeten Polymerisates von 2 Mol% zu erwarten ist.

Um den Einfluß der chemischen Uneinheitlichkeit auf die Dämpfungsmessungen prüfen zu können, wurde eine Monomerenmischung bis zu verschiedenen Umsätzen polymerisiert. Die Meßergebnisse der uneinheitlichen Probe V_a werden mit denen der einheitlichen V_c in Abschnitt 2a und in Abb. 9 verglichen.

2. *Herstellung der Meßproben*

Folien der Mischpolymerisate, aus denen die für die Schwingungsmessungen notwendigen Streifen geschnitten werden können, wurden durch Eindampfen von Lösungen in Chloroform hergestellt. Hierzu wurden Lösungen, die etwa 6 g/100 ccm enthielten, in eine Form gegossen, deren Boden mit Quecksilber bedeckt war. Durch ein- bis zweitägiges Stehenlassen entstanden feste Folien, die aber noch beträchtliche Mengen Chloroform enthielten. Sie wurden im Trockenschrank innerhalb von mehreren Tagen bis auf etwa 70° C erhitzt, dann im Vakuum langsam (um Blasenbildung zu vermeiden) auf höhere Temperaturen gebracht, und zwar Polystyrol bis auf 140° C, Polymethylacrylat bis auf 100° C, Mischpolymerisate dazwischen. Der analytisch festgestellte restliche Chloroformgehalt betrug dann weniger als 1%.

Folien aus Gemischen von Polymerisaten wurden in der gleichen Weise hergestellt. Im System Styrol-Methylacrylat zeigte sich dabei, daß die beiden reinen Polymerisate sich nicht gegenseitig lösen, sondern für sämtliche Mischungsverhältnisse beim Eindunsten der gemeinsamen Lösung trübe Folien liefern. Die Entmischung ist in diesem System sehr grob und führte schon beim Mischungsverhältnis 8 : 2 zu Folien ausgesprochen unebener Oberfläche und mit homogenen Phasenbereichen, die durchaus mit der Foliendicke vergleichbar sind. Weniger intensiv war die Entmischung verständlicherweise für ein System aus zwei Mischpolymerisaten (z. B. III und V_c), die eine größere chemische Ähnlichkeit miteinander haben als die beiden reinen Polymerisate. Auch durch Erwärmen auf 180° im Vakuumschrank lassen sich die Trübungen nicht beseitigen und keine festen Lösungen herstellen. Das war jedoch zu erwarten, weil schon bei der Mischpolymerisation die nach größerem Umsatz auftretende, jedoch sehr viel geringere chemische Heterogenität eine starke Trübung oder doch wenigstens eine Opaleszenz bewirkt. Im System Methylmethacrylat-Vinylacetat waren jedoch die Folien aus den Gemischen beider Polymerisate bemerkenswerterweise klar durchsichtig, möglicherweise infolge eines 2–3%-Gehaltes an Chloroform. Die Entmischung, auf die wir aus dem mechanischen Verhalten und aus dem Verlauf des Brechungsindexes schließen müssen, ist hier offenbar sehr viel feiner. Es war zu erwarten, daß bei höherer Temperatur das Chloroform größtenteils verdampft. In der Tat nehmen diese Folien nach etwa zweitägigem Verweilen bei 150° eine leicht bläuliche Trübung an.

3. *Zur Bestimmung der Dämpfung einer Schwingung und des dynamischen G-Moduls*

Zur Messung der Dämpfung freier Torsionsschwingungen wurde die gleiche Apparatur benutzt wie früher.

In diese wurden aus Folien der Polymerisate geschnittene Streifen mit den ungefähren Maßen 90 × 10 × 0,35 mm eingesetzt. Die Torsionsschwingungen müssen mit einiger Sorgfalt angeregt werden, um eine Überlagerung mit Biegeschwingungen zu vermeiden.

Gemessen wurde zwischen — 60° und + 120° C. Die Meßprobe befand sich in einem Messingrohr, das in ein Dewargefäß eintauchte. Für Temperaturen oberhalb Zimmertemperatur wurde Paraffinöl aus einem Umlaufthermostaten durch das Dewargefäß gepumpt. Temperaturen unterhalb Zimmertemperatur wurden direkt in dem Dewargefäß erzeugt, und zwar durch Auflösen von Trockeneis in Methanol, gelegentlich auch mittels flüssiger Luft. Die Temperatur wurde mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement bestimmt, dessen eine Lötstelle sich auf halber Folienhöhe dicht neben der Meßfolie befand (± 0,5°). Die Temperaturskala wurde von hohen zu tiefen Temperaturen durchlaufen. In der Umgebung der Einfriertemperatur, bei der die Abkühlgeschwindigkeit für den Vorgang der glasigen Erstarrung wesentlich ist, betrug diese durchweg etwa 1°/min. Außerdem wurde auf jedem Temperaturpunkt etwa eine Viertelstunde lang getempert, um den Temperaturausgleich sicher zu erreichen.

Alle Messungen beziehen sich auf eine Schwingungsdauer von $\vartheta = 7$ sec, bei der die Amplituden bequem abgelesen werden können; außerdem bleibt die Luftdämpfung vernachlässigbar klein.

Das logarithmische Dekrement der Dämpfung wurde nach der Formel

$$\Lambda = \ln \frac{a_i}{a_{i+2}} \qquad [10a]$$

(a_i und a_{i+2} bedeuten zwei aufeinanderfolgende Amplituden nach der gleichen Seite), bei sehr kleinen Dämpfungen nach

$$\Lambda = \frac{1}{5} \ln \frac{a_i}{a_{i+10}} \qquad [10b]$$

ermittelt. Es wurden nur Schwingungen ausgewertet, deren Schwingungsbögen kleiner als 12° waren; bei diesen ist das logarithmische Dekrement und die Schwingungsdauer amplitudenunabhängig. – Im Dämpfungsmaximum wird die Schwingung aperiodisch, so daß das Dämpfungsdekrement seinem Zahlenwert nach nicht mehr angegeben werden kann. Auch bei sehr stark gedämpften Schwingungen mit einem Dämpfungsdekrement von mehr als $\Lambda = 2{,}5$ wird die Messung unsicher.

Es wurden stets etwa drei Schwingungsversuche mit Schwingungsdauern in der näheren Umgebung von $\vartheta = 7$ sec gemacht, zwischen denen interpoliert wurde. Die gewünschten Schwingungsdauern erreichte man durch Einstellen des Trägheitsmomentes, das im wesent-

lichen durch den veränderlichen Abstand zweier Bleimassen von je 28 g Gewicht vom Drehzentrum bedingt war. Die Absolutwerte der Trägheitsmomente wurden aus Schwingungsversuchen sowohl an Stahl (bei 25° C) als auch an Polymethylacrylat (bei — 170° C) durch Variation des Trägheitsmomentes und Abstoppen der Schwingungsdauer nach der Beziehung

$$I = \frac{\Delta I}{\Delta \vartheta^2} \cdot \vartheta^2 \qquad [11]$$

berechnet, die streng nur für rein elastisches Verhalten gilt. Beide Meßreihen lieferten gute Übereinstimmung in den Absolutwerten des Trägheitsmomentes.

Aus dem jeweiligen Wert des Trägheitsmomentes bei $\vartheta = 7$ sec wurde für jeden Temperaturpunkt im allgemeinen auch der sogenannte dynamische Schubmodul (G_{eff}) berechnet:

$$G_{eff} = \frac{l}{\Theta} D_{eff} = \frac{l}{\Theta} \frac{I}{\vartheta^2} 4\pi^2. \qquad [12]$$

Hier ist

$$\Theta = \frac{b d^3 (1 - 0{,}63\, d/b)}{3}$$

eine rein geometrische Größe aus der Dicke (d) und Breite (b) der Meßprobe; ferner bedeutet l die Länge der Meßprobe, ϑ die Schwingungsdauer, I das Trägheitsmoment, D_{eff} die dynamische oder effektive Direktionskraft.

Die so ermittelten Größen A und G_{eff} haben nichts mit irgendwelchen Modellvorstellungen zu tun, sondern sind lediglich durch die oben angeführten Gleichungen definiert und aus den Meßwerten zu berechnen.

Zusammenfassung

Die angeführten Versuche zeigen, daß ein heterogenes Gemenge zweier Mischpolymerisate zwei Dämpfungsmaxima und zwei Einfriertemperaturen, jeweils den beiden Phasen zuzuordnen, liefert. Diese Kennzeichen der Heterogenität treten gelegentlich schon auf, wenn optisch noch keine Trübung festzustellen ist: vermutlich ist die räumliche Ausdehnung der zweiten Phase erheblich kleiner als die Lichtwellenlänge. Dagegen liefert die homogene Phase eines Mischpolymerisates ebenso wie die einer Lösung nur ein Maximum der Schwingungsdämpfung und eine Einfriertemperatur bei einer Temperatur, die zwischen denen der reinen Komponenten liegt. Während das Dämpfungsmaximum in der Mischpolymerisatreihe ziemlich scharf bleibt, wird es in Lösungen mit einem niedermolekularen Lösungsmittel, ausgesprochen breit. Ob das auch in hochpolymeren Lösungen der Fall sein würde, muß noch dahingestellt sein bleiben.

Diskussion

W. von Engelhardt (Hannover): Sie erwähnten das Auftreten von Trübungen beim Vorliegen von zwei Phasen in Gemischen. Vielleicht wäre es möglich, durch die quantitative Messung des Streulichtes auch in den Fällen das Vorliegen von zwei Phasen nachzuweisen, bei denen sich wegen der Breite der Dämpfungsmaxima in der Dämpfungskurve keine Aufspaltung zeigt. Streulicht muß immer auftreten, wenn zwei Phasen mit verschiedenen Brechungsindizes auftreten (Rayleighsche Formel).

H. H. Pfeiffer (Bremen): Wurden die Messungen des Brechungskoeffizienten auch bei verschiedenen Wellenlängen vorgenommen, und sind dabei ähnliche Verhältnisse der Verzerrung oder Entzerrung der Polymerisat-Kurven gefunden worden?

K. Dialer (Hannover): Darf ich fragen, ob daran gedacht worden ist, die Versuche auch auf Graft-Polymere (Pfropf-Polymere) auszudehnen? Man könnte sich doch vorstellen, daß sich aus derartigen Versuchen mit definierbaren Graft-Polymeren Anhaltspunkte für ein detaillierteres Verständnis der Vorgänge ergeben.

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Fribourg (Schweiz)

Eine elektronische Apparatur zur Messung der dynamischen Elastizität und Viskosität kautschukähnlicher Körper*)

Von André Betticher, Victor Hardung und Jules Maillard

Mit 9 Abbildungen und 1 Tabelle (Eingegangen am 18. November 1955)

Einleitung

Das mechanische Relaxationsverhalten hochpolymerer und kautschukähnlicher Körper steht heute stark im Mittelpunkt des Interesses. Eine von uns für andere Zwecke entwickelte Apparatur, die zur Messung des dynamischen Verhaltens bei erzwungenen Schwingungen dient, läßt sich leicht so umformen, daß ihr Meßbereich nach höheren Frequenzen erweitert wird, was zur Untersuchung des dynamischen Verhaltens der genannten Körper von großem Interesse ist.

Das Meßprinzip

Das der Apparatur zugrunde liegende Prinzip ist in Abb. 1 veranschaulicht. Von den beiden gekoppelten und in Serie geschalteten

*) Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds für wissenschaftliche Forschung ausgeführt.

Federn stellt die weichere Feder mit der Federkonstanten f_1 und der mitschwingenden reduzierten Masse m_1 den zu untersuchenden Prüfling dar. Die härtere Feder

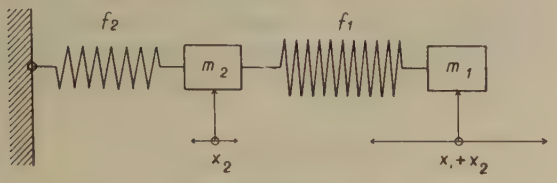


Abb. 1. Meßprinzip

mit der Federkonstanten f_2 und der reduzierten Masse m_2 dient als Dynamometer. $x_1 + x_2$ ist die willkürlich erzwungene Bewegungsamplitude $a \sin \omega t$. x_2 ist der zugehörige Ausschlag des Dynamometers, der zur Messung der Rückstellkraft f_1 dient. Im eingeschwungenen Zustand gelten die Beziehungen

$$x_1 = x_0 e^{i\omega t} \qquad x_2 = A x_0 e^{i(\omega t + \Phi)}. \qquad [1]$$

Baut man den Apparat so, daß die Reibungskonstante der Dynamometerfeder gegenüber derjenigen des Prüflings, d. h. der weicheren Feder praktisch verschwindet, und bezeichnet man die Reibungskonstante des Prüflings mit R, so erhält man die Gleichungen

$$f_1 = A \cdot (f_2 - m_2\omega^2) \cos \Phi \qquad [2]$$

und

$$\operatorname{tg} \Phi = \frac{R}{f_1 \omega}. \qquad [3]$$

Praktisch wählt man auch die Federkonstante f_2 so groß, daß das Glied $m_2\omega^2$ in der Gl. [2] gegen f_2 vernachlässigt werden darf. In diesem Fall wird dann auch die Bewegungsamplitude des Punktes B und die Auslenkung x_2 klein gegenüber x_1, so daß der Punkt A praktisch nur die Bewegung x_1 ausführt. Bezeichnen wir die Länge des Prüflings mit l, so entspricht der Amplitude von x_1 eine Verlängerung, (bzw. Verkürzung) Δl. A ist nach den Beziehungen [1] das Verhältnis der Amplituden von x_1 und x_2. Die Amplitude von x_2, multipliziert mit der Federkonstanten f_2, ist aber die zu Δl gehörige Kraft ΔP und wir erhalten unter Vernachlässigung von $m_2\omega^2$ die Beziehung

$$f_1 = (\Delta P/\Delta l) \cdot \cos \Phi. \qquad [4]$$

Den dynamischen Elastizitätsmodul definieren wir folgendermaßen: Die in Abb. 2 gezeichnete Funktion stelle den Zusammenhang zwischen einer beliebigen statischen Dehnung und der dadurch geweckten quasistatischen Rückstellkraft P dar. (Von der Erscheinung des „Fließens" sehen wir dabei ab, indem wir uns denken, daß die Funktion mit einer bestimmten Geschwindigkeit aufgenommen sei.) Erteilen wir nun dem Probekörper eine sinusförmige Deformation mit der Amplitude Δl, so entsteht die sinusförmige Rückstellkraft mit der Amplitude ΔP, und der „Arbeitspunkt" durchläuft, wenn Δl nicht zu groß gewählt wird, i. allg. eine Ellipse. Der dynamische Elastizitätsmodul ist dann gegeben durch

$$E_{\text{dyn}} = \frac{\Delta P \cdot l_m}{\Delta l \cdot q_m} \cdot \cos \Phi \ [\text{dyn/cm}^2], \qquad [5]$$

wo l_m der zeitliche Mittelwert der Länge l des i. allg. vorgespannten Prüflings und q_m der zugehörige Querschnitt ist.

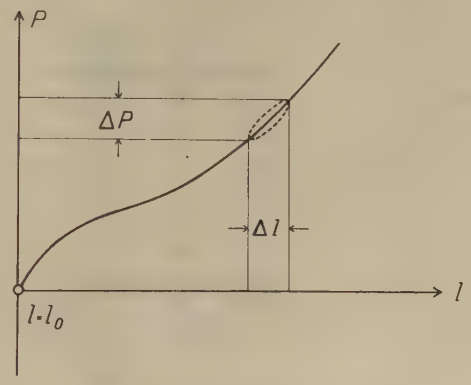


Abb. 2. Kraft-Deformationsdiagramm

Für die Reibungskonstante R erhält man aus Gl. [3] und [4] die Beziehung

$$R = (\Delta P/\Delta l) \sin \Phi \qquad [6]$$

und für die Zähigkeit oder Viskositätskonstante η die zu [5] symmetrische Gleichung

$$\omega\eta = \frac{\Delta P\, l_m}{\Delta l\, q_m} \sin \Phi \ [\text{dyn/cm}^2]. \qquad [7]$$

Sowohl der dynamische Elastizitätsmodul als auch das Produkt aus Kreisfrequenz und Zähigkeit besitzen dieselbe Dimension. Diese beiden Größen gehören eng zusammen und treten auch bei theoretischen Betrachtungen immer paarweise auf. Um sie zu ermitteln, hat man sowohl die Deformationsamplitude Δl, die Kraftamplitude ΔP und die Phasenverschiebung Φ zwischen Deformation und Kraft zu messen.

Beschreibung der Apparatur

Abb. 3 zeigt vorerst rein schematisch, wie die Apparatur aufgebaut ist. Dem Probekörper P, der in die Halteklemmen K_1 und K_2 eingespannt wird, kann je nach Einstellung der oberen Klemme K_1 eine gewisse Vorspannung erteilt werden. Die obere Halteklemme K_1 ist mit der Doppelmembran M_1M_2 durch die Achse

A_1 und die untere Halteklemme K_2 durch die Achse A_2 mit dem unteren Membranpaar M_3M_4 starr verbunden. In der Kammer Ka oberhalb der Membran M_1 wird mit Hilfe der links in der Figur angedeuteten Vorrichtung eine periodische Druckschwankung $p = konst + p_0 \sin \omega t$ erzeugt, die dem Membranpaar M_1M_2 und damit der oberen Halteklemme K_1 (Punkt A in Abb. 1) die gewünschte Bewegung aufzwingt. Die Registrierung dieser Bewegung geschieht mit Hilfe eines mechano-elektrischen Übersetzers (mechano electric transducer) (RCA 5734), im wesentlichen aus einer kleinen Metalltriode bestehend, deren stiftförmige Anode durch die elastische Stirnwand der Röhre hindurch nach außen verlängert ist. Eine geringfügige Verbiegung dieses Stiftes ändert den Anodenstrom und damit den Spannungs-

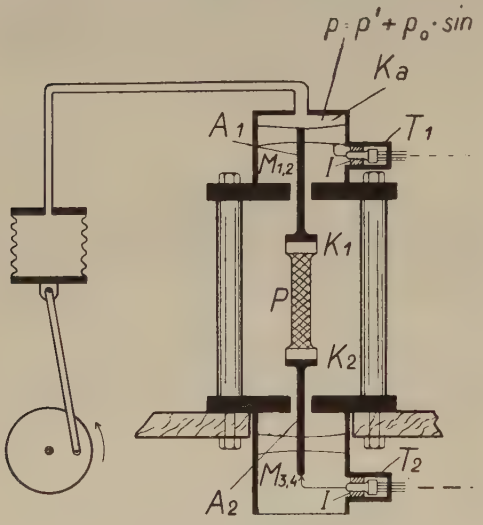


Abb. 3. Apparatur

Falls zwischen Deformation und Kraft keine Phasendifferenz besteht, erscheint beim Betrieb des Apparates auf dem Schirm der Kathodenstrahlröhre eine geneigte Gerade, deren Neigung man zweckmäßigerweise durch Einregulierung der Verstärker auf ca. 45° einstellt. Im allgemeinen Fall entsteht jedoch eine Ellipse, aus deren Exzentrizität[1]) man die Phasenverschiebung berechnet. Dabei ist allerdings noch folgender Umstand zu berücksichtigen: Erteilt man der oberen Halteklemme eine sinusförmige Bewegung, so entsteht am oberen Ende

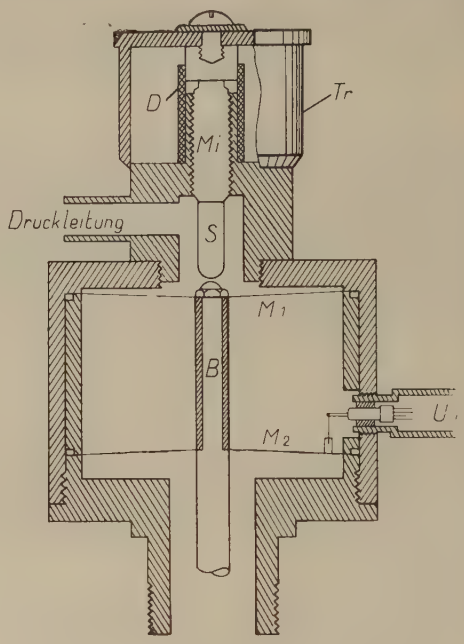


Abb. 4. Oberer Teil der Apparatur, Geber

abfall am Anodenwiderstand ganz beträchtlich (40 mV/Winkelgrad). Die Spannung am Anodenwiderstand wird über einen Gleichstromverstärker dem vertikalen Plattenpaar eines Kathodenstrahloszillographen zugeführt. Da die oberen Membranen im Verhältnis zu den unteren eine relativ große Bewegung ausführen, ist der Anodenstift des Übersetzers U nahe der Peripherie unter Zwischenschaltung eines Isolierstückes an der Membran befestigt.

Die beschriebene Art der pneumatischen Kraftübertragung hat leider den Nachteil, daß sie nur relativ kleine Druckschwankungen und damit auch kleine Deformationsamplituden erlaubt. Größere Druckschwankungen sind nicht mehr sinoidal, was man auf Grund der Gasgleichung $p = konst/v$ leicht versteht. Man könnte zwar daran denken, an Stelle von M_1 und M_2 noch dünnere Membranen zu verwenden. Dann läuft man aber Gefahr, daß diese sich in unberechenbarer Weise verformen und wegen der erniedrigten Eigenfrequenz zur Bildung von Knotenlinien neigen.

Auf dieselbe Weise wie die Bewegung des oberen Membranpaares wird auch diejenige des unteren Paares mit Hilfe eines zweiten Übersetzers registriert, wobei die entsprechende Spannung mit Hilfe eines identischen Gleichstromverstärkers dem horizontalen Plattenpaar des Oszillographen zugeleitet wird. Wegen der viel größeren Steife der Dynamometermembranen M_3M_4 ist auch ihre Bewegungsamplitude entsprechend klein ($\sim 0{,}03\,\mu$ pro g Zugkraft). Der Anodenstift des Übersetzers ist deshalb an die Membranmitte angeschlossen, wo der Ausschlag am größten ist.

des Probekörpers auch eine sinusförmige Spannung, die sich mit der Geschwindigkeit $v = \sqrt{E/\varrho}$ längs der Probe nach unten hin ausbreitet, wo E den Elastizitätsmodul und ϱ die Dichte des Materials bedeuten. Auch bei einem Probekörper, der vollständig frei von innerer Reibung ist, etwa einer Stahlfeder, wird deshalb die Spannung an der unteren Klemme um die Zeit

$$t' = l_m \sqrt{\varrho/E}$$

nacheilen[2]). Da es sich bei dieser Wellenausbreitung wieder um kleine periodische Schwankungen von Deformation und Spannung handelt, die einer beliebigen konstanten größeren Deformation und Spannung überlagert sind, ist auch in diesem Falle für E der dyna-

[1]) Am bequemsten benutzt man den Abstand der Schnittpunkte mit der Mittelsenkrechten.

[2]) Dieser Umstand ist nicht immer berücksichtigt worden. Sack, Motz, Raub und Work (3) beschreiben eine Apparatur, die nach einem ähnlichen Prinzip aufgebaut ist, jedoch nicht die von uns angestrebte vollkommene Symmetrie aufweist, indem die Bewegung oder Deformation auf photoelektrischem Weg und die Spannung auf dem Umweg über den Strom eines Zugmagneten registriert wird. Dabei wird die elektrische Asymmetrie für jede Frequenz gesondert mit Hilfe eines Phasenschiebers kompensiert, jedoch die Laufzeit für die Ausbreitung der Welle im Probekörper unberücksichtigt gelassen. Da die Längendimensionen der Proben nicht angegeben sind, läßt sich der entstandene Fehler wohl nicht abschätzen.

mische Elastizitätsmodul einzusetzen. Streng genommen kennt man zwar diesen dynamischen Modul nach Gl. [5] erst, wenn auch schon Φ bekannt ist. In den meisten praktischen Fällen übersteigt jedoch Φ kaum 10 Winkelgrade, so daß man für diese Korrektionsrechnung ohne Bedenken $\cos \Phi = 1$ setzen darf.

Im folgenden sollen noch einige Einzelheiten der Apparatur mitgeteilt werden. Abb. 4 zeigt den oberen Teil zur Erzeugung und Messung der Deformation mit der Doppelmembran M_1M_2. Die Eichung der Auslenkung der Membran geschieht mit Hilfe der Mikrometerschraube Mi auf folgende Weise: Während die Membran bei einer beliebigen Frequenz schwingt (am besten eignet sich dazu die höchstmögliche Frequenz), dreht man die Mikrometerschraube so weit hinein, bis der Stift S den die beiden Membrane verbindenden Bolzen B bei seinem oberen Umkehrpunkt gerade berührt, was man leicht beim Betrachten des Oszillographenschirmes feststellt. In dieser Stellung macht man eine erste Ablesung. Dann schraubt man noch weiter hinunter, bis die Figur auf dem Leuchtschirm zu einem stillstehenden Punkt zusammengeschrumpft ist. Die Differenz der zugehörigen Trommelablesungen ergibt dann die Bewegungsamplitude. Bei derselben Frequenz macht man gleichzeitig eine Aufnahme.

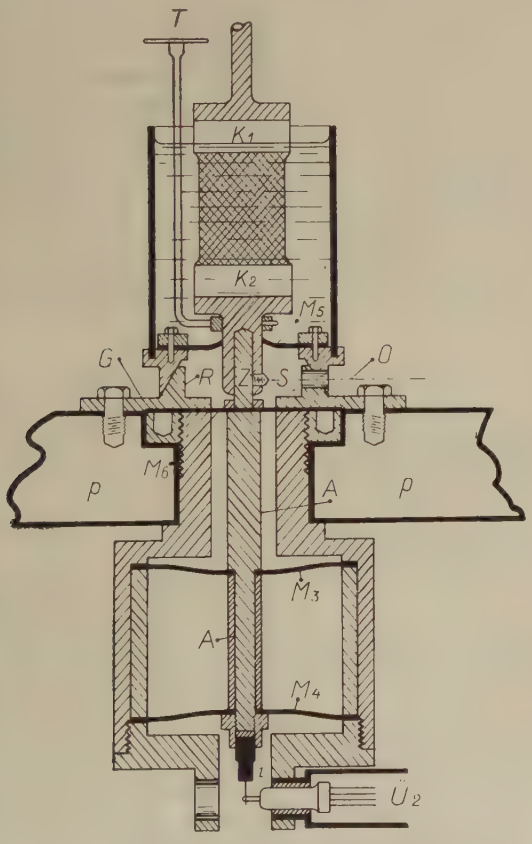


Abb. 5. Unterer Teil der Apparatur, Abnehmer

Die Verwendung von vorgespannten Doppelmembranen dient zur Kompensation von Temperatureinflüssen. Dasselbe Prinzip wurde in unserem Institut bei der Konstruktion von Manometern zur Blutdruckregistrierung mit Erfolg verwendet (4).

Einen Querschnitt durch den unteren Teil des Apparates zeigt die Abb. 5. Der elektromechanische Übersetzer $\dot{U}_2$ ist in diesem Falle wegen der kleineren Bewegungsamplitude des Membransystems M_3M_4 mit der die Membranmitten verbindenden Achse A unter Zwischenschaltung des Isolators i mechanisch gekoppelt. Die Achse A endet in einem Zapfen Z, auf den die untere Klemmvorrichtung K_2 aufgesetzt und mit der seitlichen Schraube S festgeklemmt wird. Für die geplanten Versuche war es nötig, daß sich der Prüfling dauernd in einer Flüssigkeit befindet. Da es wünschenswert ist, das untere Membransystem nicht mit einer zu großen Masse (m_2) zu belasten, um seine Eigenfrequenz hoch zu halten, wurde eine Einrichtung getroffen, damit das Flüssigkeitsgefäß samt Inhalt die Schwingung des Dynamometers nicht mitmacht. Zu diesem Zweck ist auf die Grundplatte P der Aufsatz G mit dem konischen Ring R aufgeschraubt, auf den der Gegenkonus des Gefäßbodens paßt. Die Abdichtung besorgt die Gummimembran M_5, die auch den mittleren Teil des Gefäßbodens bildet. Vor der Inbetriebnahme des Apparates wird das zu untersuchende Material in beide Klemmen K_1 und K_2 eingespannt und die untere Klemme mit ihrem ausgebohrten Fortsatz F durch ein Loch in der Mitte der Gummimembran gesteckt und das Ganze auf den unteren Konus und den Zapfen Z aufgesetzt. Dann wird die Befestigungsschraube S durch die seitliche Öffnung $\ddot{O}$ angezogen. Um ganz sicher zu gehen, daß keine Flüssigkeit in den unteren Teil des Apparates gelangen kann, ist noch eine weitere dünne Plastikmembran zwischen der Grundplatte P und dem Aufsatz G eingespannt und am unteren Ende des Zapfens abgedichtet. Die Rückstellkräfte dieser beiden Dichtungsmembranen M_5 und M_6 können gegen diejenige der Dynamometermembranen vollständig vernachlässigt werden. Die Wände des Flüssigkeitsgefäßes werden von 4 Glasplatten gebildet, die sowohl unter sich als auch in die Nuten der Bodenplatte mit „Ciba-Araldit" gekittet sind.

Um auch das Dynamometer direkt in Krafteinheiten eichen zu können, während der Probekörper eingespannt bleibt, ist mit der unteren Halteklemme ein kleiner Teller T verbunden, der auf einer Stange sitzt, die aus der Flüssigkeit herausragt. Auf den Teller wird ein geeignetes Gewicht aufgelegt und der zugehörige Ausschlag auf dem Leuchtschirm beobachtet oder photographisch festgehalten. Auf die Ausbildung der Klemmen K_1 und K_2 wurde noch besondere Sorgfalt verwandt.

Zum Anschluß und Betrieb der elektromechanischen Übersetzer wurde ein Gerät konstruiert, dessen prinzipielle Schaltung aus Abb. 6 hervorgeht.

Auswertung der Aufnahmen

Die Berechnung des Elastizitätsmoduls geschieht nach Gl. [5]. Die Größen ΔP und Δl entnimmt man nach dem oben Gesagten direkt aus dem Oszillogramm (Ellipse) unter Berücksichtigung der durch die Eichung festgestellten Umrechnungsfaktoren. Die Größe l_m (d. h. die Ausgangslänge der mehr oder weniger vorgespannten Probe) wird mit einem kleinen vertikalverschiebbaren Ablesefernrohr ermittelt.

Etwas umständlicher ist die Ermittlung des zugehörigen Querschnittes q_m. Von einer direkten Messung mit Schublehre oder Mikrometerschraube ist bei weichen Körpern, die zudem nicht immer glatte Ober-

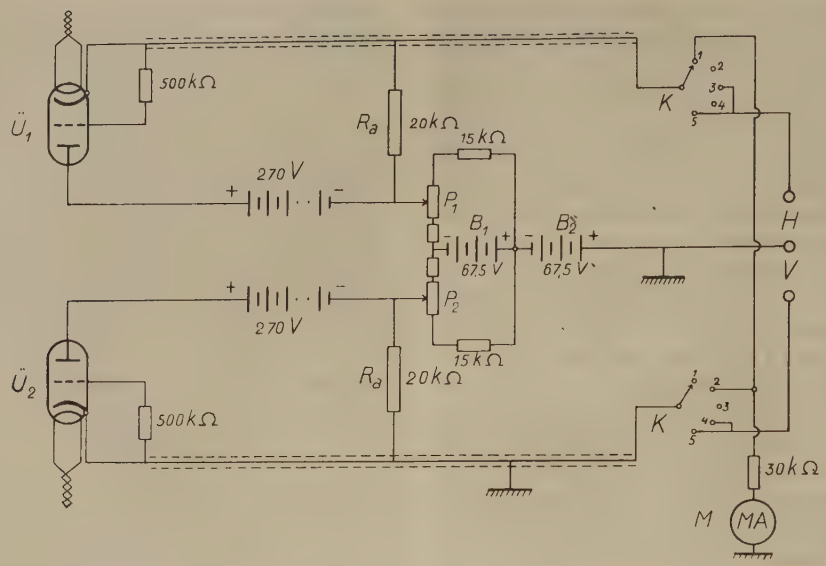


Abb. 6. Prinzipschaltung des elektromechanischen Übersetzers

flächen aufweisen, dringend abzuraten, die Fehler werden größer, als man glaubt. Bei den von uns zu messenden Blutgefäßen kommt eine solche Messung überhaupt nicht in Frage. Kapal (5), der kürzlich eine eingehende Arbeit über die elastischen Eigenschaften der Aortenwand veröffentlicht hat, verzichtet deshalb überhaupt auf die Bestimmung der geometrischen Konstanten, deren Kenntnis ja auch beim Studium relativer Veränderungen nicht unbedingt nötig ist. Man geht deshalb am besten indirekt vor, indem man von dem untersuchten Material vorerst die Dichte bestimmt, die ganze Länge des Probestückes mißt und den Querschnitt q_0 im ungespannten Zustand durch Wägung ermittelt.

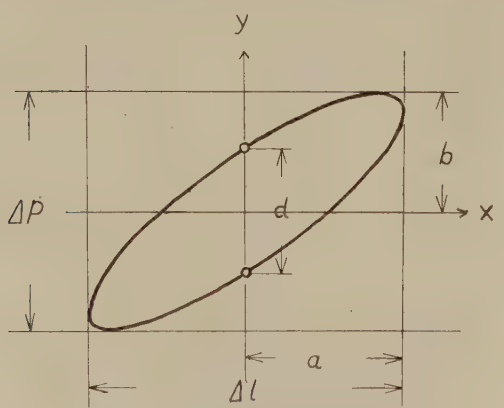


Abb. 7. Zur Beziehung der Phase

Den Querschnitt q_m im gespannten Zustand erhält man dann mit genügender Genauigkeit aus der bei Elastomeren zulässigen Annahme, daß ihr Volumen bei der Streckung konstant bleibt. Man benutzt also die Beziehung

$$l_0 q_0 = l_m q_m \qquad [9]$$

wobei natürlich für l_0 in diesem Fall nicht die Länge des Stückes an und für sich, sondern die Distanz zwischen den Einspannstellen im ungestreckten Zustand einzusetzen ist. Man mißt diese Strecke in gleicher Weise wie l_m.

Zur Berechnung der Viskosität ermittelt man zuerst die „scheinbare" Phasenverschiebung φ aus dem Oszillogramm nach der in Abb. 7 angedeuteten Weise. Die durch den Mittelpunkt gezogene Senkrechte schneidet die Ellipse in 2 Punkten. Die Gleichung der Ellipse lautet mit der Zeit t als Parameter

$$x = a \sin \omega t \quad y = b \sin (\omega t + \varphi). \qquad [10]$$

Elimination der Zeit ergibt nach einigen Umformungen

$$\left(y - \frac{b}{a} x \cdot \cos \varphi\right)^2 = \frac{b^2}{a^2} (a^2 - x^2) \cdot \sin^2 \varphi, \qquad [11]$$

und der Schnitt mit der erwähnten Senkrechten $x = 0$ liefert

$$y = \pm b \sin \varphi. \qquad [12]$$

Der senkrechte Abstand d zwischen den beiden Schnittpunkten wird daher

$$d = y_1 - y_2 = 2b \sin \varphi, \qquad [13]$$

wobei man in den meisten Fällen den Sinus durch den Winkel ersetzen darf. Man erhält also für φ die sehr einfache Gleichung

$$\varphi = d/2b. \qquad [14]$$

Da die Ellipse in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung durchlaufen wurde, war φ positiv. Einem positiven φ entspricht dann auch eine positive Zeit τ und ein vorläufig scheinbares Voreilen des Druckes (y = Koordinate). Infolge der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit allein würde indessen die Druckregistrierung um den Betrag $\tau' = l_m \sqrt{\varrho/E}$ zu spät kommen. In Wirklichkeit ist aber auch $\Phi = \omega T > 0$, d. h. der Druck eilt stets vor, und die gemessene Zeitdifferenz t

war also die Differenz zwischen T und τ', d. h. $\tau = T - \tau'$ oder

$$\Phi = \omega T = \omega(\tau + \tau'). \qquad [15]$$

Prüfung der Apparatur

Damit die beschriebene Apparatur richtige Werte liefert, müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein. Spannt man an Stelle des Prüflings ein Metallstück in die Klemmen ein, so müssen beide Membransysteme gleichphasig schwingen. Auf dem Oszillographenschirm erscheint dann eine geneigte Gerade. Man muß dabei allerdings auf folgenden Umstand bedacht sein. Beim Einspannen eines starren Metallstückes entsteht leicht eine seitliche Verbiegung der Achse und damit eine asymmetrische Deformation des oberen Membransystems. Die oberen Membranen schwingen dann nicht mehr in allen Teilen konphas, und es entsteht trotzdem eine elliptische Figur auf dem Leuchtschirm. Spannt man indessen ein dünnes Metallblatt aus Stahl oder Phosphorbronze ein, so erhält man in der Tat eine Gerade oder eine leicht gekrümmte Kurve[3]), die aber keine Fläche umschließt.

Die zweite Voraussetzung betrifft die praktische Dämpfungsfreiheit des Dynamometersystems. Bei Berücksichtigung der Dämpfung der Dynamometerfeder (unteres Membransystem) tritt an Stelle der Gl. [3] die kompliziertere Gleichung

$$\operatorname{tg}\Phi = \frac{(R_1/f_1 - R_2/f_2)\cdot\omega}{1 + \omega R_1 R_2/f_1 f_2}. \qquad [16]$$

Wo R_2 die Widerstandskonstante der Dynamometerfeder bedeutet. Damit die einfachere Gleichung [3] benutzt werden darf, muß R_2/f_2 gegenüber R_1/f_1 zu vernachlässigen sein. Um diese Bedingung zu prüfen, wurde mit Hilfe eines Tongenerators und eines Lautsprechersystems eine Resonanzkurve aufgenommen, indem der schwingende Kolben des Lautsprechersystems direkt in das mit Wasser gefüllte Flüssigkeitsgefäß eingetaucht wurde. Auf diese Weise sind die Betriebsbedingungen erfüllt und Schallübertragung gewährleistet. Die erhaltene Resonanzkurve ist in Abb. 8 wiedergegeben. Die Berechnung der Widerstandskonstante geschieht in bekannter Weise (6), indem man zuerst das logarithmische Dekrement δ ausrechnet. Für kleine Dämpfungen gilt dann mit guter Näherung

$$R_2 = \delta/(\pi \cdot \sqrt{2}). \qquad [17]$$

[3]) Bei diesem Versuch wird die Dynamometerfeder übernormal beansprucht, wobei eine leichte Abweichung von der Linearität nicht ausgeschlossen ist.

Bei der Berechnung von δ aus der Resonanzkurve geht man folgendermaßen vor. Für die Ordinatenwerte, die dem $1/\sqrt{2}$fachen der Resonanzamplitude entsprechen, bestimmt man die zugehörigen Frequenzen ν_1 und ν_2 und berechnet die Verhältnisse $r_1 = \nu_1/\nu_{\text{Res.}}$ und $r_2 = \nu_2/\nu_{\text{res.}}$, die in der Abb. 8 eingetragen sind. Aus diesen Größen berechnet man δ nach der Gleichung

$$\delta = \frac{1}{2}\pi(r_2^2 - r_1^2). \qquad [18]$$

Mit den angegebenen Werten erhält man $\delta = 0{,}043$ und daraus mit Hilfe der Gl. [17] $R_2 = 0{,}0097$ dyn sec/cm.

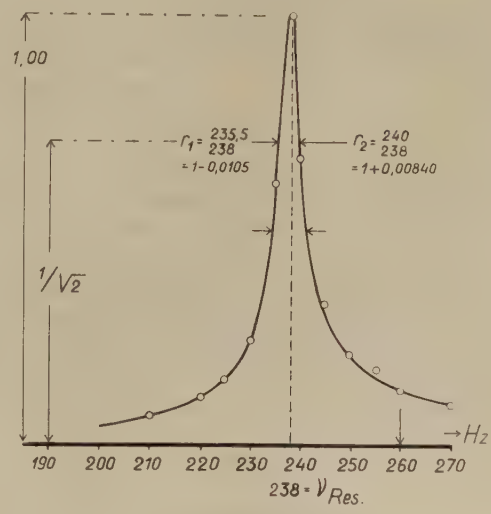


Abb. 8. Resonanz-Kurve

Die reduzierte Masse des Dynamometers läßt sich leicht abschätzen, sie beträgt ca. 160 g. Aus der Resonanzfrequenz von 238 Hz erhält man dann in bekannter Weise $f_2 = 357 \cdot 10^6$ dyn/cm und damit $R_2/f_2 = 0{,}27\ 10^{-10}$ sec.

Bei einem Probekörper aus Kautschuk von der in Betracht fallenden Größe wird bei den kleinsten Frequenzen tg Φ von der Größenordnung 0,02. Da aber tg Φ zum mindesten in erster Annäherung der Größe $f_1/(\omega R_1)$ entspricht, erhält man für R_1/f_1 die Größenordnung 5. Dagegen kann natürlich R_2/f_2 glatt vernachlässigt werden.

Beispiel einer Messung (Polyvinylchlorid)

Das verwendete Probestück hatte die folgenden Dimensionen:

Länge = 8,12 cm, Masse = 0,755 g, Dichte $\varrho = 1{,}24$. Daraus erhält man den Querschnitt q_0 im ungespannten Zustand zu $q_0 = \dfrac{0{,}755}{8{,}12 \quad 1{,}24} = 0{,}075$ cm².

Die Länge zwischen den Einspannstellen betrug im ungespannten Zustand $l_0 = 6{,}55$ cm und bei der erteilten Vorspannung $l_m = 6{,}75$ cm. Die relative Vordehnung betrug deshalb $\frac{6{,}75 - 6{,}55}{6{,}55} \cdot 100\% = 3{,}06\%$. Der Querschnitt im vorgespannten Zustand wird $q_m = q_0 l_0 / l_m = 0{,}0750 \cdot 6{,}55/6{,}75 = 0{,}0728$ cm².

Eine Übersicht über den Gang der Rechnungen zeigt die Tab. 1. Da Φ relativ klein ist, wurde $\cos \Phi = l$ und $\sin \Phi = \Phi$ angenommen. Die vierte Kolonne entspricht

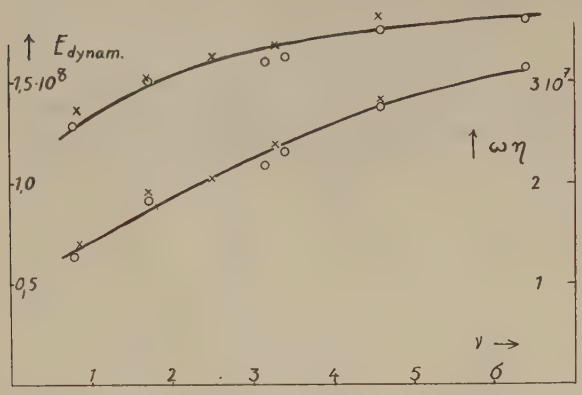


Abb. 9. dyn · E-Modul und Viskosität × Kreisfrequenz an PC

dann angenähert dem dynamischen Elastizitätsmodul, und die letzte Kolonne stellt das Produkt aus Zähigkeit und Kreisfrequenz dar. Diese beiden Größen sind als Funktionen der Frequenz in der Abb. 9 dargestellt. Eine spätere Messung am gleichen Stück, wobei alle in die Rechnungen eingehenden Größen neu bestimmt wurden, ist in derselben Abbildung mit Kreuzen eingezeichnet.

einsetzt. Die pneumatische Kraftübertragung wurde in erster Linie deshalb benutzt, weil die zugehörige Einrichtung schon vorhanden war, und zweitens, weil die geringe Dämpfung der Dynamometerfeder (Membran $M_{3,4}$) keine direkte mechanische Kraftübertragung gestattet hätte.

Nun ergab aber die Messung der natürlichen Dämpfung des Dynamometers für diese einen so kleinen Wert, daß man die Dämpfung unbeschadet um einige Zehnerpotenzen erhöhen könnte, ohne auf die Anwendung der einfachen Formel [3] verzichten zu müssen. Durch Einführung einer Flüssigkeitsdämpfung, wie sie in unserem Institut bei Membranmanometern verwendet wird (4), läßt sich dies leicht bewerkstelligen. Nach Einführung einer solchen Dämpfung dürfte dann auch eine direkte mechanische Kraftübertragung mit größeren Amplituden möglich sein. Wegen der damit verbundenen größeren Kräfte könnten dann auch kleinere Probestücke, z. B. Teile von kleineren Blutgefäßen untersucht werden, ohne das Dynamometer gegen ein empfindlicheres auszuwechseln. Überdies könnten höhere Frequenzen angewendet werden, was für die Bestimmung von $\omega \cdot \eta$ sehr vorteilhaft wäre, da diese Größe in vielen Fällen ungefähr proportional der Frequenz ist. Kennt man ihren Funktionsverlauf bei hohen Frequenzen, so

Tabelle 1

f	ω	Δl cm	ΔP g	$\frac{\Delta P}{\Delta l} \cdot \frac{l_m}{q_m} \cdot 981$ dyn/cm²	d mm	$\frac{d}{2b} = \varphi$	$\tau = \frac{\varphi}{\omega}$ millisec	$\tau' = l_m \sqrt{\frac{\varrho}{E}}$ millisec	$T = \tau + \tau'$ millisec	$\omega T = \Phi$	$\cong \omega\eta \frac{dyn}{cm^2}$
0,76	4,96	$10{,}0 \cdot 10^{-3}$	14,2	$1290 \cdot 10^5$	6,8	0,096	19,3	0,67	20,0	0,099	$128 \cdot 10^5$
1,69	10,6	$10{,}4 \cdot 10^{-3}$	17,2	$1510 \cdot 10^5$	10,0	0,116	10,9	0,61	11,5	0,122	$184 \cdot 10^5$
3,14	19,7	$11{,}4 \cdot 10^{-3}$	20,0	$1600 \cdot 10^5$	12,6	0,126	6,1	0,59	7,0	0,136	$218 \cdot 10^5$
3,38	21,2	$11{,}0 \cdot 10^{-3}$	19,6	$1625 \cdot 10^5$	12,7	0,129	6,1	0,59	6,7	0,142	$231 \cdot 10^5$
4,58	28,8	$11{,}4 \cdot 10^{-3}$	22,0	$1760 \cdot 10^5$	15,2	0,138	4,8	0,57	5,4	0,156	$275 \cdot 10^5$
6,40	40,3	$12{,}1 \cdot 10^{-3}$	24,0	$1810 \cdot 10^5$	18,2	0,151	3,8	0,56	4,3	0,174	$314 \cdot 10^5$
				$\cong E_{dynam.}$						$\cong \sin \Phi$	

Möglichkeiten zur Weiterentwicklung der Apparatur

Einen Nachteil der beschriebenen Einrichtung stellt die pneumatische Kraftübertragung auf das obere Membranpaar dar. Versucht man nämlich, damit größere Druckamplituden und damit größere Membranausschläge zu erzeugen, so enthält die Membranschwingung die zweite Harmonische, was man sich leicht an Hand der Gasgleichung $p \cdot v = \text{Konst.}$ herleiten kann, wenn man darin für das Volumen die Funktion

$$V = V' + V_0 \sin \omega t$$

kann man dann mit einiger Sicherheit auf kleine Frequenzen, wo das Produkt oft zu klein ist, um es nach der „Ellipsenmethode" zu messen, extrapolieren.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt eine Apparatur zur Messung der dynamischen Elastizität und Viskosität. Der funktionelle Zusammenhang zwischen einer periodischen Längendehnung und der daraus resultierenden Spannung wird mit Hilfe eines Kathodenstrahloszillographen ermittelt. Um die Phasendifferenz zwischen den beiden gemessenen Größen richtig zu erhalten, wurde ein möglichst hoher Grad von Symmetrie für die Registrierung der Deformation und der Span-

nung angestrebt. Die für physiologische Messungen gebaute Apparatur kann durch Erweiterung des Frequenzbereiches auch für molekular-physikalische Untersuchungen an Hochpolymeren verwendet werden.

Summary

In the present paper an apparatus for the measurement of dynamic elasticity and viscosity is described. The stress-strain relations for periodical dilatations are established by means of a cathode-ray oscillograph. The essential feature of the described method is a complete symmetry in the simultaneous stress and strain recordings insuring a true measurement of their respective phase relation. The method, which was developed for physiological research, using low frequencies of a few c.p.s. will easily be adapted for a larger frequency region to be used for studies on high polymers.

Schrifttum

1) Kuhn, W., O. Kunzle und A. Preissmann, Helv. chim. Acta **30**, 307–328 (1947).
2) Hardung, V., Helv. physiol. Acta **10**, 482–498 (1952); vgl. auch Helv. physiol. Acta **11**, 194–211 (1953).
3) Sack, H. S., J. Motz, H. L. Raub and R. N. Work, J. appl. physics **18**, 450–456 (1947).
4) Betticher, A., J. Maillard et A. Muller, Helv. physiol. Acta **12**, 112–122 (1954).
5) Kapal, E., Z. Biol., **107**, 347–404 (1955).
6) Myklestad, N. O., Vibration Analysis (London–New-York 1944).

Aus dem Institut für physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln

Die Veränderung der Polymer-Einheitlichkeit beim Ultraschall-Abbau von Polymethacrylsäuremethylester

Von G. Schmid, Ch. Schneider und A. Henglein

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Januar 1956)

Einleitung

Eine bemerkenswerte Erscheinung beim Ultraschallabbau gelöster Makromolekeln ist die Veränderung der Polymolekularität der behandelten Produkte. Die ersten Beobachtungen (1) hierüber wurden an einem unfraktionierten Polymethacrylsäuremethylester-Präparat gemacht, dessen Uneinheitlichkeit in bezug auf den Polymerisationsgrad der Makromolekeln groß war. Es wurde damals nachgewiesen, daß mit fortschreitendem Abbau durch Ultraschall eine zunehmende Vereinheitlichung des Präparates eintritt, und daß sogar eine beachtliche Homogenisierung bei Erreichung des Endpolymerisationsgrades P_e, unterhalb dessen der Ultraschall nicht mehr abbauend wirkt, erzielt werden kann. Die vereinheitlichende Wirkung des Ultraschalls an sehr uneinheitlichen Polymeren ist auf Grund des mechanischen Abbaumechanismus verständlich: Denn da die Abbaugeschwindigkeit, d. h. die Zahl der pro Zeiteinheit gespaltenen Bindungen dx/dt, nach

$$\frac{dx}{dt} = k(P - P_e) \quad \text{(für verdünnte Lösungen)} \quad (2)$$

bzw.

$$\frac{dx}{dt} = k \log P/P_e \quad \text{(für konzentrierte Lösungen)} \quad (3)$$

mit fallender Kettenlänge P kleiner wird, werden in einem polymolekularen Gemisch die längsten Molekeln bevorzugt abgebaut, wodurch automatisch eine Vereinheitlichung eintreten muß. Der gleiche mechanische Abbaumechanismus läßt allerdings einen weiteren Effekt erwarten: In sehr langen Makromolekeln, deren Polymerisationsgrad wesentlich größer als der kleinste mögliche Polymerisationsgrad P_e der Bruchstücke ist, kann der Bruch in der langen Kette an vielen Stellen eintreten, so daß zwangsläufig kleine und große Bruchstücke entstehen; dieser Effekt muß somit zu einer Veruneinheit-

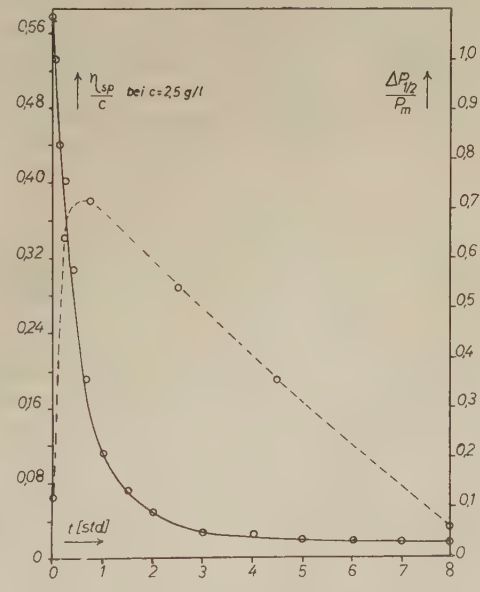


Abb. 1. Reduzierte Viskosität und relative Halbwertsbreite des Polymeren in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit

lichung einer makromolekularen Substanz führen. Je nachdem, ob die Anfangs-Polymolekularität eines Polymeren groß oder klein ist, werden diese beiden Effekte dazu führen, daß entweder laufend eine Vereinheitlichung oder zunächst eine Veruneinheitlichung mit anschließender Vereinheitlichung während der Beschallung beobachtet wird.

Im folgenden werden einige Versuche mitgeteilt, die zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der veruneinheitlichenden Wirkung des Ultraschalls an sehr langen Makromolekeln durchgeführt wurden. Als Versuchsmaterial diente wieder ein Polymethacrylester-Präparat, das jedoch fraktioniert und ziemlich einheitlich war. Bevor wir unsere Untersuchungen aufnahmen, waren bereits einige Beobachtungen über die Veruneinheitlichung von polymeren Stoffen durch Ultraschall gemacht worden: Jellinek und White (4) konnten eine Verbreiterung der Massenverteilungsfunktion beim Abbau von Polystyrol in Benzol beobachten; eine Vergrößerung der Polymolekularität von Abbauprodukten des Polymethacrylesters wurde durch Ultrazentrifugenmessungen von Scholtan und Henglein (5) festgestellt; die Entstehung von Abbauprodukten verschiedener Kettenlänge war ferner zur Deutung des Verlaufs von Polymerisationen, die radikalische Abbau-Bruchstücke an einer gleichzeitig anwesenden Vinylverbindung auslösen, herangezogen worden (6).

Experimentelles

Das Polymere wurde durch thermische Polymerisation von Methacrylsäuremethylester bei 95° C unter Luft hergestellt. Es wurde durch stufenweises Aus-

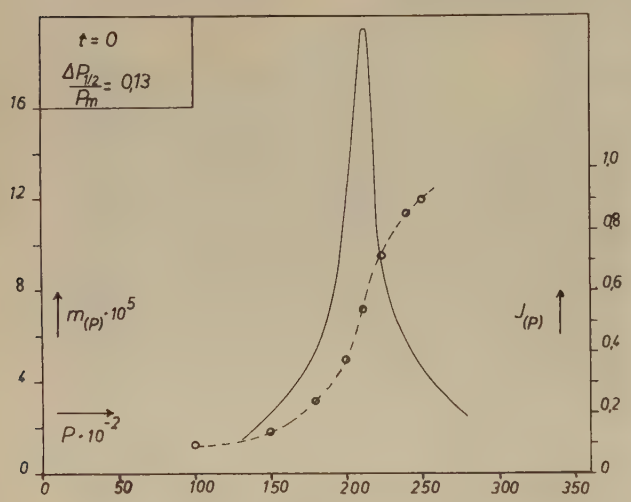


Abb. 2

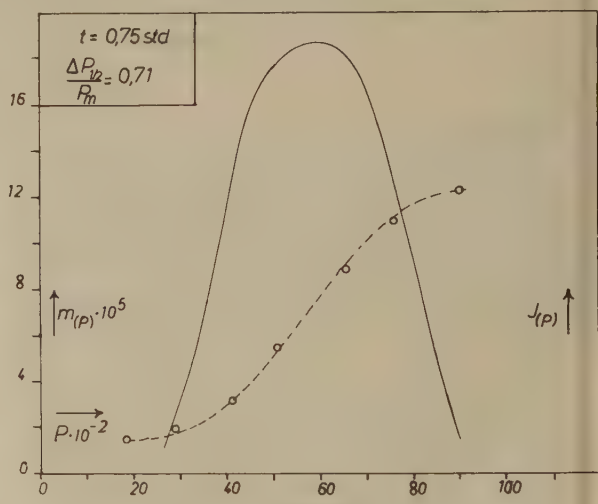


Abb. 3

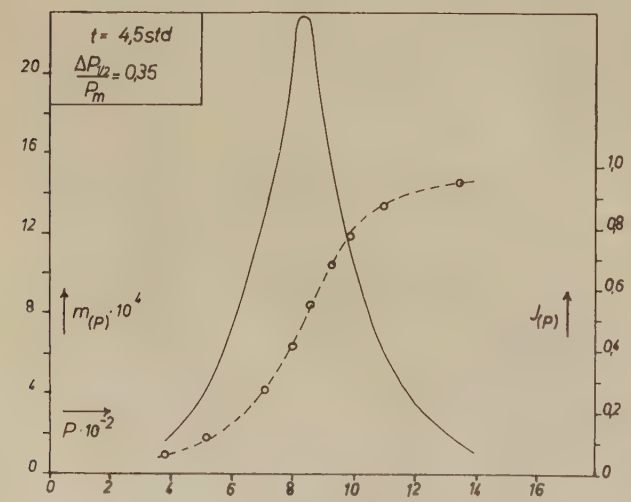


Abb. 4

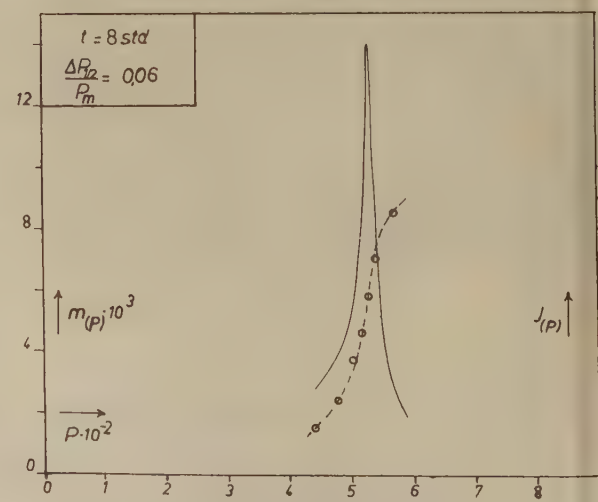


Abb. 5

Abb. 2–5. Integrale und zugehörige Massenverteilungsfunktionen $J_{(P)}$ und $m_{(P)}$ nach der Beschallungszeit t

fällen mit Petroläther aus einem Benzol-Chloroform-Gemisch (3 : 1) in 3 Fraktionen zerlegt. Die 1. Fraktion wurde in derselben Weise weiter zerlegt und der hierbei erhaltene mittlere Anteil als Ausgangsmaterial für die Abbau-Versuche benutzt. Das mittlere Molekulargewicht dieses Polymeren betrug $1{,}95 \cdot 10^6$.

Jeweils 150 ccm einer 1%igen benzolischen Lösung des Polymeren wurden in einem dünnwandigen Glaskolben mit Ultraschall der Frequenz 175 kHz bestrahlt, der durch einen Magnetostriktionssender NV 54 der Atlas-Werke Bremen erzeugt wurde. Die Lösung wurde durch geeignete Kühlung während der Beschallung auf Zimmertemperatur gehalten. Die Beschallung erfolgte unter lufthaltiger Atmosphäre; unter diesen Bedingungen werden freie polymere Radikale, die beim Abbau des Polymethacrylesters intermediär gebildet werden, durch den gelösten Sauerstoff abgefangen und Rekombinationsprozesse weitgehend unterdrückt (7).

Zur Bestimmung der Polymolekularität wurde das Polymere aus verschieden lange beschallten Lösungen durch stufenweises Ausfällen mit Petroläther in 7 bis 9 Fraktionen zerlegt, deren Menge und Polymerisationsgrad bestimmt wurden. Die Molekulargewichtsbestimmungen geschahen durch viskosimetrische Messungen, wobei Chloroform als Lösungsmittel diente. Die Umrechnung von reduzierten Viskositäten in Viskositätszahlen geschah nach einer Formel von Schulz und Blaschke (8). Zur Ermittelung der Molekulargewichte aus den Viskositätszahlen diente eine Beziehung von Meyerhoff und Schulz (9).

Ergebnisse

In Abb. 1 ist die Abbaukurve, d. h. die Abhängigkeit der reduzierten Viskosität des Polymeren von der Beschallungszeit, wiedergegeben (ausgezogene Kurve). In den Abb. 2 bis 5 sind die gestrichelten Linien die integralen, die ausgezogenen die zugehörigen Massenverteilungsfunktionen [$J_{(P)}$ und $m_{(P)}$] für das unbeschallte Produkt (Abb. 2) und für das bis etwa zum Endpolymerisationsgrad P_e (500) abgebaute Produkt (Abb. 5); ferner sind als Beispiele für zwei weniger abgebaute Produkte die Massenverteilungsfunktionen von Abb. 3 und 4 aufgeführt. Es ist zu erkennen, daß das zu Beginn der Bestrahlung ziemlich homogene Polymere nach kurzer Beschallung eine deutliche Vereinheitlichung erfahren hat und daß sich erst bei längerer Bestrahlung eine vereinheitlichende Wirkung bemerkbar macht. Schließlich wird bei Annäherung an den Endpolymerisationsgrad P_e die Homogenität des Ausgangsmaterials übertroffen.

Besonders deutlich wird dieser Effekt, wenn man die relative Halbwertsbreite $\Delta P_{1/2}/P_m$ [$\Delta P_{1/2}$ = Breite der Massenverteilungskurve $m_{(P)}$ beim halben Wert ihres Maximums, P_m = Mittelwert der Polymerisationsgrade an dieser Stelle] des Polymeren als Maß für seine Polymolekularität in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit aufträgt (gestrichelte Kurve in Abb. 1) und mit der Abbaukurve (Abb. 1, ausgezogen) vergleicht. Aus dem Ausgangsmaterial, dessen relative Halbwertsbreite 0,13 beträgt, entsteht nach wenigen Minuten durch die Beschallung ein Polymeres größerer Inhomogenität. $\Delta P_{1/2}/P_m$ durchläuft bei weiterem Abbau ein breites Maximum. Die vereinheitlichende Wirkung setzt erst nach der Zeit ein, nach der der steile Anfangsteil der Abbaukurve fast durchlaufen ist und sich der Polymerisationsgrad bei weiterer Beschallung nur langsam ändert. In diesem Bereich nimmt die relative Halbwertsbreite nur langsam und beinahe linear mit der Bestrahlungszeit ab. Im Maximum hat $\Delta P_{1/2}/P_m$ den Wert 0,71. Polymere, die vor der Beschallung eine größere Uneinheitlichkeit besitzen, als diesem Wert entspricht, erfahren demnach durch Ultraschallbehandlung eine laufende Homogenisierung, wie dies durch die früheren Versuche (1) mit einem unfraktionierten Ausgangsmaterial gezeigt worden ist.

Zusammenfassung

Ein scharf fraktionierter Polymethacrylsäuremethylester hohen Polymerisationsgrades wurde durch Ultraschall abgebaut und die Polymereinheitlichkeit während des Abbaus untersucht. Es wurde festgestellt, daß der Ultraschall bei kurzem Abbau veruneinheitlichend wirkt, während bei längerem Abbau eine Vereinheitlichung eintritt, deren Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit untersucht wurde. Die Deutung ist einfach: Der Ultraschall zerreißt die Molekeln von großer und einheitlicher Länge an beliebiger Stelle und macht die Substanz daher zunächst uneinheitlich. Erst bei stärkerem Abbau macht sich die Existenz eines Endpolymerisationsgrades, der nicht mehr unterschritten werden kann, vereinheitlichend bemerkbar.

Schrifttum

1) Schmid, G., G. Paret und H. Pfleiderer, Kolloid-Z. **124**, 150 (1951).
2) Schmid, G., Z. phys. Chem. **186**, 113 (1940).
3) Henglein, A., Makromol. Chem. **15**, 188 (1955).
4) Jellinek, H. H. G. und G. White, J. Polymer Sci. **6**, 759 (1951).
5) Scholtan, W. und A. Henglein, noch nicht veröffentlicht. Vgl. A. Henglein, Habilitationsschrift (Köln 1955).
6) Henglein, A., Makromol. Chem. **14**, 128 (1954).
7) Henglein, A., Z. Naturforschg. **10b**, 616 (1955).
8) Schulz, G. V. und F. Blaschke, J. prakt. Chem. **158**, 130 (1941).
9) Meyerhoff, G. und G. V. Schulz, Makromol. Chem. **7**, 294 (1951).

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz (Österreich)

Einige Bemerkungen zur Messung und Darstellung der Strukturviskosität

Von Josef Schurz

Mit 6 Abbildungen und 1 Tabelle (Eingegangen am 27. Oktober 1955)

Einleitung

Das einzige zur Zeit kommerziell erhältliche Strukturviskosimeter ist die Ausführung nach Umstätter. Wir haben mit diesem Instrument in den letzten Jahren sehr viel gearbeitet und dabei einige kleinere Verbesserungen angebracht, außerdem konnten wir eine Reihe von nützlichen Erfahrungen sammeln. Diese Verbesserungen und Erfahrungen wollen wir im folgenden mitteilen, gemeinsam mit einigen Überlegungen, die die Darstellung der Strukturviskosität, also die Fließkurve betreffen.

Das Umstätter-Strukturviskosimeter

Das Umstätter-Strukturviskosimeter ist ein Hochdruck-Kapillarviskosimeter und entspricht im wesentlichen der von Philippoff angegebenen Ausführungsform. Eine nähere Beschreibung findet sich in der angegebenen Literatur (1) sowie in den Prospekten der Herstellerfirma. Da wir wohl annehmen dürfen, daß die Leser dieser Arbeit damit vertraut sind, wollen wir davon absehen, sie hier zu wiederholen, und gleich zur Beschreibung einiger Neuerungen apparativer Art schreiten.

Als unbefriedigend haben wir den Druckbalgen gefunden. Dieser bringt einerseits durch seine Eigenelastizität eine unerwünschte Korrektur in der Berechnung der Schubspannung, andererseits ist das Material (Messing) gegen aggressivere Lösungsmittel zu empfindlich. Wir haben uns daher so geholfen, daß wir ein zylindrisches Gefäß aus V4A-Stahl bauten, das auf drei kurzen Füßen stehend in die Druckbombe eingebracht wird (Abb. 1).

Dieses Gefäß wird mit der zu messenden Flüssigkeit gefüllt, und die Kapillare taucht in diese ein. Zu diesem Zweck haben wir für das Arbeiten mit der 10 mm langen Kapillare einfach an die Überwurfmutter, die die Kapillare gegen die Dichtung in den Kopf der Druckbombe preßt, ein Verlängerungsrohr gelötet, welches bis knapp an den Boden des V4A-Gefäßes reicht (Abb. 2). Beim Arbeiten mit den 100 mm langen Kapillaren haben wir entweder für die von der Firma gelieferten Kapillaren, die ihrer ganzen Länge nach von einem Stahlmantel eingehüllt sind, eine entsprechend verlängerte Überwurfmutter angefertigt (Abb. 3), oder aber wir haben Kapillaren in entsprechend kürzere Ansatzstücke (selbst angefertigt) eingekittet und auch dazu eine entsprechend lange Überwurfmutter hergestellt (Abb. 4). Als Kitt eignet sich Bleiglätte-Glyzerin recht gut oder auch Sauereisen. Beim Einkitten ist darauf zu achten, daß einerseits genügend Kitt zwischen Kapillare und Ansatzstück gelangt (daher ist dieses innen soweit auszudrehen, daß ein Zwischenraum von etwa 0,5 mm bleibt), andererseits ist darauf zu achten, daß die obere Öffnung der Kapillare nicht verstopft wird, was man dadurch erreicht, daß man einen feinen Stahldraht entsprechender Stärke beim Kitten in die Bohrung der Kapillare einführt. Die Kittungen müssen auf jeden Fall druckdicht sein, damit beim späteren Messen nicht Gasblasen auftreten. Durch die Verwendung des V4A-Gefäßes ist es auch möglich, größere Mengen von Meßsubstanz einzubringen, man kann das Gefäß leicht für etwa 100 ccm dimensionieren.

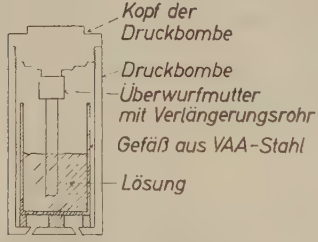


Abb. 1

Abb. 2

Abb. 3

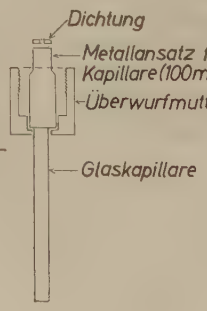


Abb. 4

Sehr wesentlich ist die gute Dichtung zwischen dem oberen Rand des Ansatzstückes der Kapillare und dem entsprechenden Widerlager im Kopf der Druckbombe.

Dafür sind kleine Dichtungsplättchen vorgesehen, für die sich nach unserer Erfahrung am besten Europil

(A. Hecker) bewährt. Die innere Öffnung dieser Scheibchen kann sich durch Quellung oft so sehr verengen, daß dies die Messung fehlerhaft macht; dann ist ein neues Scheibchen einzusetzen. Überhaupt muß man diese Scheibchen recht oft auswechseln, insbesondere beim Arbeiten mit sehr hohen Drucken muß man oft mehrere Male probieren, ehe man eines findet, das völlig dicht hält. Undichtigkeit erkennt man daran, daß in der Meßbürette mit der Meßflüssigkeit Gasblasen auftreten. In einem solchen Fall hilft nur, die Apparatur zerlegen und neu zusammensetzen unter Verwendung einer neuen Dichtung. Natürlich ist auch darauf zu achten, daß die Überwurfmutter so gewählt wird, daß sie beim Zuschrauben die Dichtung tatsächlich gegen das Widerlager preßt und daß nicht schon vorher das Gewinde irgendwo ansteht.

Die Dichtung der Druckbombe selbst ist nicht so kritisch.

Manchmal nützt es etwas, wenn man zwischen Bombe und Bombenkopf etwas Meßlösung bringt. Aber völlige Dichtigkeit ist hier auch nicht nötig, man muß nur dafür sorgen, daß das Manometer während der Messung den richtigen Druck anzeigt. Bei einiger Geschicklichkeit ist dies leicht möglich, indem man die Druckflasche so weit öffnet, daß sich etwas mehr als der gewünschte Druck einstellt, und diesen dann durch dauernde Betätigung des Auslaßventils auf den richtigen Druck reduziert. Als Druckgas verwendeten wir Stickstoff und haben damit recht gute Erfahrungen gemacht.

Ein Lösen des Gases in der zu messenden Flüssigkeit und Wiederaustreten nach der Entspannung haben wir nie in so starkem Maße beobachtet, daß es die Messung störte.

Dagegen möchten wir auf eines hinweisen: Beim Arbeiten mit Viskose stärkeren NaOH-Gehaltes war es uns zuerst nicht möglich, das Auftreten von Gasblasen in der Meßbürette zu vermeiden, bis wir herausfanden, daß diese einer chemischen Reaktion der starken Lauge mit dem aus Aluminium gefertigten Ansatzstück der Meßbürette entstammten. Als wir diese durch entsprechende aus Vinidur ersetzten, war dieser Übelstand behoben. Überhaupt haben wir mit der Verwendung von Vinidur die besten Erfahrungen gemacht.

Beim Arbeiten bei höheren Drucken und weiteren Kapillaren, wie es notwendig ist, um zu Schubspannungen über 2.10^2 dyn/cm^2 zu gelangen, treten so geringe Durchflußzeiten

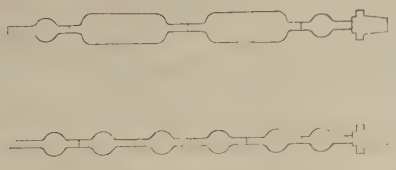


Abb. 5

auf, daß bei den gewöhnlichen Meßbüretten das Ausflußvolumen viel zu gering ist, um meßbare Durchflußzeiten zu ergeben. Wir haben uns daher die in Abb. 5 dargestellten Meßbüretten aus Glas angefertigt.

Die eine enthält vier Meßkugeln mit je 10 ccm Inhalt, die andere zwei Meßzylinder mit je 50 ccm Inhalt. Vor und nach den Meßkugeln bzw. -zylindern sind noch Sicherheitskugeln angebracht, um einerseits bereits bei der ersten unteren Marke ablesen zu können, andererseits um ein Herausspritzen der Meßflüssigkeit nach Passieren der letzten Marke zu verhindern. Die Ansatzstücke für die beiden Meßpipetten wurden wieder aus Vinidur angefertigt. Beim Arbeiten mit der 2mal 50 ccm-Pipette muß man darauf achten, daß sich noch genügend Flüssigkeit im Vorratsgefäß innerhalb der Druckbombe befindet; denn wenn beim Arbeiten mit etwa 80–100 atü Druck auf einmal Gas mitkommt, so wird dadurch die Flüssigkeit explosionsartig nach oben geschleudert und regnet dann auf den Messenden zurück, was z. B. beim Arbeiten mit Viskose nicht sehr angenehm ist.

Nach unseren Erfahrungen liefern Messungen mit den 10 mm langen Kapillaren keine brauchbaren Werte, während 50 und 100 mm lange Kapillaren geeignet sind. Ob bei den 10-mm-Kapillaren die Anlaufeffekte zu groß sind oder ob sich bereits die immerhin recht große Relaxationszeit der Makromoleküle bemerkbar macht, haben wir noch nicht untersucht.

Zur Darstellung der Strukturviskosität

Bei Messungen im Strukturviskosimeter erhält man als Meßgrößen die maximale Schubspannung τ sowie ein mittleres Geschwindigkeitsgefälle D, welche gegeben sind als:

$$\tau = \frac{Rp}{2l}\,;\quad D = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

R = Radius der Kapillare
p = treibender Druck
l = Länge der Kapillare
Q = Durchflußmenge pro Sekunde

(Nach Peterlin sollte D besser als reduzierte maximale Fließgeschwindigkeit bezeichnet werden.) D hängt mit dem Geschwindigkeitsgefälle zusammen nach der Definitionsgleichung von Weissenberg:

$$\frac{dv}{dR} = \frac{3}{4}D + \frac{1}{4}\tau\frac{dD}{d\tau}\,.$$

Für ein Newtonsches System ergibt dies mit $\tau = \eta \cdot D$:

$$\frac{dv}{dR} = D\,.$$

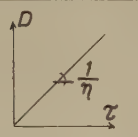
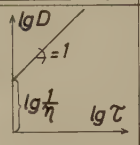
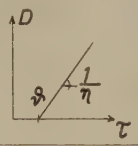
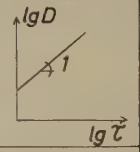
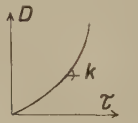
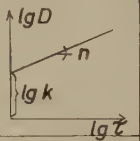
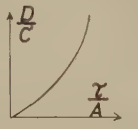
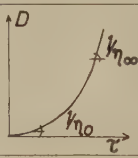
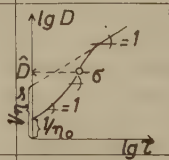
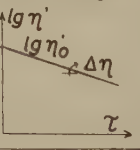
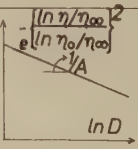
Kroepelin hat durch eine integrale Durchschnittsbildung einen anderen Mittelwert $\bar{G}$ für das Geschwindigkeitsgefälle erhalten, der definiert ist als:

$$\bar{G} = \frac{8Q}{3\pi R^3}\,.$$

Weissenbergs D und Kroepelins $\bar{G}$ hängen (für Newtonsche Flüssigkeiten) zusammen nach:

$$\bar{G} = \frac{2}{3}D\,.$$

Tabelle 1

Ansatz	Autor	Graph. Darstellung	Logar. Ansatz	Graph. Darstellung
$D=\frac{1}{\eta}\cdot\tau$	Newton		$\lg D=\lg\frac{1}{\eta}+\lg\tau$	
$D=\frac{1}{\eta}(\tau-\vartheta)$	Bingham		$\lg D=\lg\frac{1}{\eta}+\lg(\tau-\vartheta)$	
$D=k\cdot\tau^n$	Ostwald -de Waele		$\lg D=\lg k+n\lg\tau$	
$D=C'\cdot\sin h\frac{\tau}{A}$	Prandtl -Eyring		$\lg D=\lg C+\lg\sin h\frac{\tau}{A}$	
$D=\frac{1}{\eta}\cdot\tau^{\frac{1}{\sigma}}$ $\sigma=\sigma(D)$	experimentell		$\lg D=\lg\frac{1}{\eta}+\frac{1}{\sigma}\cdot\lg\tau$	
$\eta'=\eta_0' e^{-\Delta\eta\tau}$	Näherung: Meskat-Schurz		$\ln\eta'=\ln\eta_0-\Delta\eta\,\tau$	
$\ln D=A\cdot e^{-\left\{\frac{\ln\eta/\eta_\infty}{\ln\eta_0/\eta_\infty}\right\}^2}$ $A\sim\frac{1}{h}$	Näherung: Umstätter			

Rein formell kann man eine scheinbare Viskosität η' angeben als:

$$\eta' = \frac{\tau}{D}\,.$$

Die wahre Viskosität η kann berechnet werden nach:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{3}{4}\cdot\frac{1}{\eta'} + \frac{1}{4}\frac{dD}{d\tau}\,.$$

η' ist stets kleiner als η, der Unterschied ist dort am größten, wo die Fließkurve am steilsten ist (also in ihrem Wendepunkt). Bei sehr kleinen und sehr hohen Schubspannungen treten Newtonsche Gebiete auf, die entsprechenden konstanten Viskositäten bezeichnen wir als η_0 und η_∞.

Es wurden im Laufe der Zeit die verschiedensten Formeln für das Reibungsgesetz vorgeschlagen, die alle in mehr oder weniger kleinen Gebieten Gültigkeit haben, ein universelles Fließgesetz ist jedoch noch nicht gefunden. Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung von Reibungsgesetzen und ihrer graphischen Darstellung. Obwohl kein Zweifel darüber besteht, daß die exakteste Darstellung der Strukturviskosität die der Fließkurve (in log-log Darstellung) ist, hat es doch aus Gründen des einfacheren Arbeitens

nicht an Versuchen gefehlt, die experimentelle Fließkurve durch bekannte Funktionen auszudrücken, was auch über oft recht große Bereiche mit zufriedenstellender Genauigkeit gelang. Jedoch dürfen diese Erfolge nicht darüber hinwegtäuschen, daß wir dennoch das wahre Fließgesetz noch nicht kennen und daß alle vorgeschlagenen Methoden bis jetzt als Näherungen zu betrachten sind. Zwei von diesen Methoden sollen im folgenden näher besprochen werden.

Meskatsche Näherung

Meskat (2) hat an Zelluloselösungen in Cuoxam (betriebliche Spinnlösungen) gezeigt, daß man Gerade erhält, wenn man $\log \eta'$ gegen τ aufträgt. Wir haben dasselbe Verfahren bei Viskosen (3) versucht und diese Befunde bestätigt für τ-Werte von 0 bis 10^5. Als Viskositätswert bei $\tau = 0$ (η_0) haben wir den Wert genommen, den wir aus Kugelfallmessungen erhielten. Ferner haben wir die Steigung der Geraden als Maß für die Strukturviskosität eingeführt und $\Delta\eta$ genannt. $\Delta\eta$ hängt ab von der Konzentration, dem *DP*, der Temperatur, dem Lösungszustand und der Polymolekularität. Wir konnten zeigen, daß tatsächlich in manchen einfacheren Fällen $\Delta\eta$ eine brauchbare Größe ist, mit der man sogar rechnen kann. Zur Charakterisierung des Fließverhaltens einer Substanz reicht $\Delta\eta$ allerdings nicht aus, dafür dürfte eine einzige Größe überhaupt zu wenig sein. Ferner muß bemerkt werden, daß der lineare Zusammenhang zwischen $\log \eta'$ und τ nur in einem recht beschränkten Bereich Gültigkeit hat. Schon Meskat konstatierte, daß sehr hochpolymere Cuoxamlösungen in dieser Auftragung keine Geraden mehr ergaben, und wir haben ebenfalls gefunden, daß sie nur für gut gelöste Viskosen von mittlerer Gammazahl (~ 50) und nicht zu hohem *DP* (~ 400) gilt. Dies ist bei ihrem Näherungscharakter auch gar nicht anders zu erwarten. Außerdem muß die Konzentration an gelöster Substanz ziemlich hoch sein ($\geq 10\%$).

Wenn man alle anderen Variablen konstant hält (Konzentration, *DP*), so kann man $\Delta\eta$ als ein Maß für die Polymolekularität verwenden. Auf diese Weise konnte Meskat sogar eine quantitative Beziehung zwischen Polymolekularität und Strukturviskosität aufstellen. Doch ist dies bei der Schwierigkeit, die Kenngrößen einer Lösung völlig konstant zu halten, nur recht beschränkt durchführbar. Durchaus brauchbar erscheint die Methode jedoch zur Betriebskontrolle, wo ziemlich gleichartige Lösungen auf geringe Variationen hin kontrolliert werden sollen. In diesem Falle kann $\Delta\eta$ sehr nützliche Aufschlüsse geben, die weit über das hinausgehen, was die Viskosität selbst sagt. Außerdem ist die Verwendung einer Größe auf jeden Fall zweckmäßiger als eine gesamte Fließkurve, wenn man eine große Zahl von Messungen rasch überblicken und beurteilen soll. So halten wir diese Näherung für sehr zweckmäßig für technische Anwendungen, insbesondere als Hilfsmittel der Betriebskontrolle.

Zuletzt sollen noch einige Gedanken darüber mitgeteilt werden, woher unseres Erachtens das oben geschilderte Verhalten kommt. Wie schon in der Tab. 1 angegeben, entspricht es der Formel:

$$\eta = \eta_0 \, e^{-\Delta\eta\tau}. \qquad [1]$$

Die Strukturviskosität einer Lösung kommt bekanntlich durch energetische und entropische Modifizierung der gelösten Teilchen durch die Änderung des Strömungsgradienten zustande. Energetisch, indem durch eine Phasenverschiebung zwischen Rotation und Kompression-Expansion der Teilchen in der Strömung (Orientierung, Deformation) die Störung der Strömung durch das Teilchen verändert wird, und entropisch, indem durch das Zerreißen temporärer oder auch fixer Haftpunkte sowie durch Deformation die Teilchengestalt verändert wird. Man hat vielfach versucht, Viskositätsprobleme mit den Methoden der Thermodynamik zu behandeln. Für die Newtonsche Flüssigkeit ist bekanntlich die je Sekunde und je ccm dissipierte (d. h. durch die Strömung irreversibel in Wärme verwandelte) Wärmemenge Q:

$$Q = \eta \cdot D^2. \qquad [2]$$

Man kann auch aus der Bedingung, daß im stationären Strömungsfeld (irreversibler stationärer Nichtgleichgewichtsvorgang) die gesamte dissipierte Reibungsenergie ein Minimum liefert, ein Variationsproblem formulieren (Helmholtz), dessen Anwendung auf die üblichen Strömungsformen die bekannten Gleichungen für Newtonsche Flüssigkeiten liefert. Versucht man jedoch, diese Gedankengänge auch auf Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten anzuwenden, so versagt das Verfahren [Pawlowski (4)]. Verschiedene Gedankengänge hauptsächlich anschaulicher Natur legen nun den Versuch nahe, zur Deutung der Strukturviskosität sehr konzentrierter Systeme in erster Linie die Entropie heranzuziehen und die energetischen Beiträge in erster Näherung zu vernachlässigen. Von der Vorstellung der Aggregatbildung durch temporäre Haftpunkte, die im Geschwindigkeitsgefälle zerreißen, ausgehend, könnte man daran denken, die Rechenweise der Kautschukelastizität anzuwenden und die Zahl der Haftpunkte als eine Funktion des Geschwindigkeitsgefälles einzuführen. Ähnliche Ansätze bestehen in der Literatur bereits (5); wie zu erwarten, liefern sie einen exponentiellen Viskositätsabfall mit steigendem Gradienten. Wenn wir die Strukturviskosität mit Entropieänderungen im System in Zusammenhang bringen, so ergibt sich daraus auch sofort, daß die Strukturviskosität um so größer sein muß, je länger das Teilchen ist im Vergleich zu seinen Querdimensionen, und daß sie für kugelförmige Teilchen ein Minimum wird, denn wir

wissen, daß auch die Entropieänderung der Anisotropie der Teilchen proportional ist. Dieses Verhalten wird auch im Experiment gefunden (6). Übrigens soll noch kurz erwähnt werden, daß auch die sinh-Formel, die aus den Theorien von Prandtl und Eyring (Platzwechsel) folgt, für große τ in eine e-Funktion übergeht. Führt man nämlich in die Prandtlsche Formel:

$$D = C \cdot \sinh \tau/A$$

ein:

$$\frac{D}{\tau} = \frac{1}{\eta} \quad \text{und} \quad \frac{C}{A} = \frac{1}{\eta_0} ,$$

so ergibt sich:

$$\frac{\eta_0}{\eta} = \frac{A}{\tau} \sinh \frac{\tau}{A} ,$$

und das geht für $\tau \gg A$ über in:

$$\eta = \eta_0 \cdot \frac{\tau}{A} \cdot e^{-\tau/A} .$$

Betrachten wir die Strömung in einer Kapillare. Sie ist bekanntlich ein stationärer, irreversibler Vorgang, wenn wir die Anlaufvorgänge außer acht lassen (in die letzteren geht auch das elastische Verhalten der Lösung ein). Nun wollen wir ein Flüssigkeitsvolumen herausnehmen und die Wirkung betrachten, die eine Änderung des Geschwindigkeitsgefälles auf die darin gelösten Teilchen ausübt. Dazu ändern wir den Strömungsgradienten so langsam, daß diese Änderung isotherm vor sich geht, reversibel ist sie ebenfalls, da ja bekanntlich die Fließkurve in beiden Richtungen durchlaufen werden kann. Die manchmal beobachtete Erscheinung einer Hysterese wollen wir hier ausschalten. Außerdem soll die Änderung langsam erfolgen im Vergleich zur Relaxationszeit der gelösten Teilchen. Dann können wir offenbar auf diesen Vorgang die Gesetze der Thermodynamik anwenden. Es gilt also:

$$\Delta U = \Delta F + T\Delta S.$$

U = innere Energie
F = freie Energie
T = absolute Temperatur
S = Entropie

Da der Vorgang isotherm ist, ist $\Delta U = O$ und

$$\Delta F = -T\Delta S.$$

Für unseren Fall ist ΔF die Energie, die der Strömungsgradient verwendet, um das Teilchen so zu modifizieren, daß sein Viskositätsbeitrag vermindert wird. Es gilt nun, einen Zusammenhang zwischen Entropie und Strömungsgradient zu finden.

Die Beziehung [2] ist nicht dazu geeignet, denn $\tau D = \eta D^2 = Q$ ist die Wärmeenergie, die dadurch irreversibel dissipiert wird, daß die Schubspannung τ das Geschwindigkeitsgefälle D erzeugt, und das ist für uns unwesentlich. Uns kommt es vielmehr auf die reversible Änderung von Energie und Entropie des gelösten Teilchens durch die Gradientenänderung ΔD an. Wir wollen als erste plausible Näherung ΔF dem Gradienten proportional setzen, also

$$\Delta F = b \cdot D.$$

Führen wir dies oben ein, so erhalten wir:

$$\Delta F = -T\Delta S = b \cdot D.$$

Damit haben wir den gewünschten Zusammenhang:

$$S_\eta = -\frac{bD}{T} ,$$

wobei S_η die zur Viskosität η gehörende Entropie sein soll und die Viskosität weiterhin dem Gradienten D entspricht.

Ferner führen wir nun die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein einer bestimmten Viskosität ein und nennen sie W_η. Nun ist bekanntlich die Wahrscheinlichkeit eines Vorganges oder Zustandes der Quotient aus den günstigen Fällen und den möglichen Fällen. Die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein der Viskosität wird daher der Quotient sein:

$$\frac{\text{günstige Fälle}}{\text{mögliche Fälle}} = \frac{\text{Viskosität beim Gradienten } D}{\text{Viskosität beim Gradienten } O}$$

also

$$W_\eta = \frac{\eta}{\eta_0} .$$

Diese Überlegung mag vielleicht etwas ungewöhnlich scheinen. Sie wird anschaulicher, wenn wir die Viskosität proportional zur Anzahl N bestehender temporärer Haftpunkte setzen. Ist diese Proportionalität für alle Gradienten D erfüllt, so gilt:

$$N_D = a \cdot \eta_D ,$$

wobei D von 0 bis zum höchsten realisierbaren Gradienten laufen kann. Für $D = D_0$ gilt $N = N_0$, d. h., es besteht die höchstmögliche Zahl von Haftpunkten, welche beim Ansteigen des Gradienten diesem proportional abnimmt. Dann gilt:

$$N = a \cdot \eta \text{ und } N_0 = a \cdot \eta_0 ,$$

und daher ist der Quotient, nämlich die Wahrscheinlichkeit W_η der Viskosität, wie oben angegeben:

$$W_\eta = N/N_0 = \eta/\eta_0 .$$

Nun ist es nur noch notwendig, einen Zusammenhang zwischen W_η und der Entropie S_η zu finden, wozu sich die Boltzmannsche Beziehung anbietet:

$$S_\eta = k \ln W_\eta = k \ln \frac{\eta}{\eta_0} .$$

Setzen wir darin für die Entropie ein, so erhalten wir:

$$-\frac{bD}{T} = k \ln \frac{\eta}{\eta_0} ,$$

was umgeformt schließlich ergibt:

$$\eta = \eta_0 \, e^{-\frac{bD}{kT}} . \qquad [3]$$

(Die Proportionalitätskonstante b kann vielleicht noch in η_0 und eine weitere Konstante aufgespalten werden.)

Aus dieser Gleichung ergibt sich ebenfalls ein exponentieller Abfall der Viskosität mit steigendem Gradienten. In logarithmischer Darstellung erhalten wir eine Gerade, wobei wir näherungsweise $\tau = \eta' \cdot D$ wohl auch statt D betrachten dürfen. Wir finden also für das $\Delta\eta$ aus unseren Experimenten:

$$\Delta\eta = \frac{B}{kT} .$$

Daraus geht hervor, daß die Strukturviskosität $\Delta\eta$ der Temperatur verkehrt proportional ist, wie es auch der Erfahrung entspricht. Abb. 6 zeigt die von uns gemessene Abhängigkeit der Größe $\Delta\eta$ von der Temperatur für eine Viskose, die Auftragung $\Delta\eta$ gegen $1/T$ ergibt recht gut eine Gerade, wie es unserer Formel entspricht.

Abschließend möchten wir auf zweierlei hinweisen. Zunächst wollen wir mit dieser Rechnung keineswegs eine exakte Ableitung geben, sondern nur auf einen bis jetzt noch kaum begangenen Weg hinweisen. Zweitens

wissen wir, daß der geschilderte Mechanismus nur einer von mehreren gleichzeitig ablaufenden ist und daher nur in besonderen Fällen so überwiegen wird, daß das entsprechende Verhalten rein herauskommt, und auch das nur in beschränkten Bereichen,

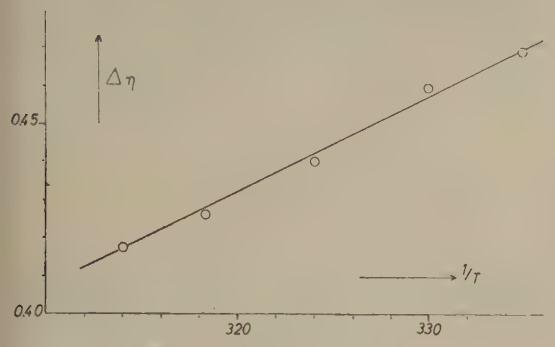


Abb. 6

genau so wie wir ja auch im Experiment Gl. [1] nur in bestimmten Fällen und in bestimmten Bereichen erfüllt finden. Praktisch hat man es bei der Strukturviskosität ja stets mit einer Überlagerung verschiedener Mechanismen zu tun, worauf es zurückzuführen ist, daß dieses Problem so schwer einer allgemein gültigen rechnerischen Behandlung zuzuführen ist. Doch glauben wir noch, daß in vielen technischen hochkonzentrierten Lösungen das beobachtete Verhalten in der Hauptsache durch entropische Effekte hervorgerufen wird, so daß eine Berücksichtigung der umgesetzten Energien allein nicht genügt, sondern unbedingt die Entropie mit in Betracht gezogen werden muß.

Die Umstättersche Näherung

Wenn man den Ausdruck $\frac{\ln \eta/\eta_\infty}{\ln \eta_0/\eta_\infty}$ gegen $\ln D$ in Summenwahrscheinlichkeitspapier aufträgt, wie Umstätter (7) es vorschlug, so erhält man gerade Linien. Nach unserer eigenen Erfahrung ist es dazu allerdings notwendig, einen der beiden Werte η_0 und η_∞ durch Probieren anzupassen. η_0 erhält man recht genau aus Kugelfallmessungen, dagegen ist η_∞ ziemlich schwierig einwandfrei zu bestimmen, so daß man meist diese Größe durch Variieren ermittelt. Dadurch wird sie von einer physikalisch sinnvollen Größe zu einer Anpassungskonstanten, und dies ist auch die Ursache dafür, warum wir diese Methode als Näherung bezeichnen, obwohl Umstätter dafür theoretische Ableitungen gegeben hat und behauptet, diese Funktion gebe die Fließkurve einwandfrei wieder.

Da im Summenwahrscheinlichkeitspapier die Funktion e^{-x^2} aufgetragen ist, bedeutet die Umstättersche Methode nichts anderes, als daß die Fließkurve durch die Funktion

$$\ln D = A \cdot e^{-k\left\{\frac{\ln \eta/\eta_\infty}{\ln \eta_0/\eta_\infty}\right\}^2}$$

approximiert wird, sie wird also als eine Gausssche Summenkurve aufgefaßt. Wir sind nun nicht überzeugt davon, daß dies zutrifft, insbesondere glauben wir nicht, daß die Fließkurve symmetrisch ist, wenn wir auch anerkennen, daß die Umstättersche Methode eine recht gute Näherung darstellt und für praktische Zwecke sehr nützlich ist. Sie bedeutet zweifellos einen Fortschritt in der Darstellung der Strukturviskosität, nur sollte man ihren Näherungscharakter nicht vergessen und beobachten, daß die meist unvermeidliche Anpassung von η_∞ einige Unsicherheiten mit sich bringt, so z. B. eine Verschiebung des Wendepunktes der Fließkurve, der in der Umstätterschen Darstellung bei der Ordinate 50% liegt. Der größte Fortschritt in dieser Darstellung scheint uns der zu sein, daß durch die Betrachtung des Ausdruckes $\frac{\ln \eta/\eta_\infty}{\ln \eta_0/\eta_\infty}$ die Größen η_0 und η_∞ gewissermaßen als die Einheit des Maßstabes der Darstellung genommen werden und diese daher unabhängig vom *DP* und der Konzentration der Lösung wird, daher fallen auch die Meßpunkte aller Konzentrationen hier auf ein und dieselbe Gerade. Die Neigung dieser Geraden hat Umstätter als ein Maß für die Polymolekularität vorgeschlagen, einheitlichere Stoffe ergeben Gerade mit größerer Neigung. Dieses Vorgehen bedeutet nichts anderes, als daß die Halbwertsbreite der Gaussschen Näherungskurven, deren Streuung h, als Maß für die Einheitlichkeit herangezogen werden. In der Umstätterschen Darstellung ist die Ordinate die Funktion e^{-x^2}, die Neigung der Geraden ist daher verkehrt proportional der Halbwertsbreite der entsprechenden Summenkurve. Das heißt, wenn die Neigung der Umstätter-Geraden groß ist, so ist die Streuung h der Summenkurve klein, diese daher eng, was einem polymer einheitlichen Stoffe entspricht. So ist also im wesentlichen die Verwendung der Neigung der Umstätter-Geraden nichts anderes als die Verwendung des $\Delta\eta$ in der Meskatschen Näherung, wenn auch dieses noch von verschiedenen anderen Größen (*DP*, Konzentration) beeinflußt ist, welche bei jener bereits eliminiert sind.

Der Zellwolle Lenzing AG danken wir für die Ermöglichung der Arbeit durch finanzielle

Unterstützung sowie durch Bereitstellung des Strukturviskosimeters.

Zusammenfassung

Einige Verbesserungen apparativer Art am Umstätterschen Strukturviskosimeter werden beschrieben, die insbesondere Messungen bei sehr hohen Schubspannungen erleichtern. Ferner wird die Darstellung der Strukturviskosität, die Fließkurve, kritisch diskutiert, und einige letztlich bekannt gewordene Näherungsverfahren werden besprochen.

Schrifttum

1) Umstätter, H., Dechema Monographie **14**, 70 (Weinheim 1949).
2) Meskat, W., Chem. Ing. Technik **24**, 333 (1952).
3) Schurz, J., Das Papier **9**, 45 (1955).
4) Pawlowski, J., Kolloid-Z. **131**, 11 (1953).
5) Yamamoto, M. und H. Inagaki, Buss. Kenkya **55**, 25 (1952); vgl. Chem. Abstr. **47**, 2016d (1953).
6) Schurz, J., Österr. Chem.-Ztg. **55**, 301 (1954).
7) Umstätter, H., Einführung in die Viskosimetrie und Rheometrie (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1952).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Aus dem Institut für Kolloidforschung der Universität Frankfurt a. M., Bad Homburg v. d. H.

Die Rolle der Ordnungszustände der Materie bei spezifisch biologischen Vorgängen

Von R. Jäger

(Eingegangen am 11. Juni 1956)

Seit 1949 (1–3) habe ich an einem speziellen Beispiel zu zeigen versucht, welche Rolle bei Reaktionen innerhalb einer Zelle die Ordnungszustände spielen können, in denen die beteiligten Moleküle am Ort und zur Zeit der Reaktion vorliegen. Am speziellen Beispiel der Entstehung der Silikose konnte ich zeigen, daß nicht solche Kieselsäuren, die vom Quarzteilchen in Lösung gegangen sind, chemisch mit irgendwelchen Teilen der lebenden Substanz reagieren und dadurch eine Silikose erzeugen, wie das früher im Rahmen der Löslichkeitstheorie angenommen wurde. Vielmehr sprechen Überlegungen und Tierexperimente dafür, daß der besondere Ordnungszustand, in welchem Eiweißmoleküle an den Bruchflächen des Quarzteilchens (innerhalb der Zelle) zu liegen kommen, verantwortlich ist für die Veränderungen, die zur Silikose führen. An den Bruchflächen der Quarzteilchen werden die Eiweißmoleküle so geordnet, daß bindungsbereite Gruppen räumlich so nebeneinander zu liegen kommen, daß über viele Moleküle hinweg Bindungen „einschnappen". Das können zum Beispiel die von Wirtz (4) beschriebenen Systeme von Wasserstoffbrückenbindungen sein. Der Quarzkristall, der innerhalb der Zelle liegt, sorgt nur für die geordnete Lagerung der Eiweißmoleküle zueinander, alles was dann an irreversiblen Veränderungen geschieht, spielt sich allein innerhalb der lebenden Substanz ab. Seifert (5) äußerte gleichzeitig und damals unabhängig von mir ähnliche Gedankengänge.

Einige bekannte Tatsachen aus dem Gebiet der Strahlenbiophysik regen zu einer allgemeineren Betrachtung an über die Rolle der Ordnungszustände innerhalb der lebenden Substanz. Die höchste Strahlenempfindlichkeit zeigen Orte, an denen die höchsten und kompliziertesten synthetischen Stoffwechselprozesse ablaufen, nämlich die Synthesen der Eiweiße und der Nukleinsäuren. Das sind aber die Orte mit dem höchsten Ordnungsgrad im Sinne einer kristallgitter-ähnlichen Ordnung. Der Ordnungsgrad ist hier die Voraussetzung für die biologische Leistung, z. B. für die Eiweißsynthese, und er ist das Werkzeug, mit dem diese Leistung vollbracht wird. (Fasern, Haare usw. sind ebenfalls weitgehend geordnet, aber ihr Ordnungszustand steht in keinem Zusammenhang mit irgendwelchen Stoffwechselleistungen. Fasern sind stabile nicht umbaubare Endstufen, die wir hier nicht erörtern.)

Ein besonderer kristallähnlicher Ordnungszustand der Reaktionspartner macht aber dieses System ganz besonders strahlenempfindlich, denn solche Bezirke sind gute und voraussichtlich sehr empfindliche Energieleitungssysteme.

Mit der Feststellung, daß es sich dabei um Makromoleküle handelt, ist noch nicht alles gesagt; denn die gleichen Makromoleküle können im ungeordneten Zustand sehr viel weniger strahlenempfindlich sein (einige Zehnerpotenzen). Die hohe Strahlenempfindlichkeit scheint mir nicht allein an bestimmte Stoffe gebunden zu sein, sondern auch noch an den Zustand, in dem diese Stoffe zur Zeit gerade vorliegen. Im Zustand höchster spezifischer Ordnung werden sie am empfindlichsten sein.

Dafür spricht die Beobachtung, daß Zellen während der Mitose ihre höchste Strahlenempfindlichkeit haben. Zu dieser Zeit liegt ein besonders hoher Anteil in einem höchst-geordneten Zustand vor, daher auch die hohe spezifische Stoffwechselleistung. Damit ist ein Energieleitungssystem geschaffen, und eine große Zahl von Molekülen ist geometrisch so geordnet, daß sehr viele bindungsbereite Gruppen einander angenähert sind. In diesem Falle kann ein einziger sehr kleiner Anstoß genügen, um beispielsweise ein Wasserstoffbrückensystem über sehr viele Moleküle hinweg zum Einschnappen zu bringen. Liegen solche Vorordnungen, die zugleich Energieleitungssysteme sind, nicht vor, so muß jedes einzelne Molekül mindestens einen Treffer bekommen, bevor es als Molekül verändert wird. So ähnlich (also ungeordnet und ohne

Energieleitungssystem) liegen die Bedingungen etwa im Blutplasma, das ja auch wesentlich weniger empfindlich ist als die oben betrachteten Orte und Zustände.

Betrachtet man solche hochgeordneten Systeme einmal vom Standpunkt der Festkörperphysik, so treten eine Reihe wichtiger Eigenschaften zutage, die verborgen bleiben, solange man die einzelnen Moleküle nur so betrachtet, als wären sie gelöst. Solche geordneten Systeme stellen sich dann ganz von selbst vor als Energieleitungssysteme (für Elektronen oder Protonen) und als Energiespeicher. Sogenannte Aktivierungsenergien rücken in diesen Systemen, die mehr realen Kristallen ähnlich sind als Lösungen, unter Umständen in andere Größenordnungen. Auch die Rolle des Wassers erscheint in einem anderen Licht.

Ein Rückblick auf das spezielle Beispiel der Silikose mag das erläutern. Nimmt man an, daß das Quarzteilchen eine „Wasserhülle" adsorbiert hat, so sind Wechselwirkungen (Übertragungen von Ordnungszuständen) viel schwieriger, als wenn man die Wasserhülle als geordnet auf der Quarzoberfläche ansieht, das heißt als „Eis". In diesem Falle hat sie viel weniger „Lösungsmitteleigenschaften" und viel mehr den Charakter eines realen Kristalls mit allen seinen Eigenschaften, wie Energieleitung, Fehlstellen, F-Zentren usw. Bei den vielen möglichen Eis-Modifikationen, die sich aus der Struktur des Wassers ergeben, wird Eis auf viele Ordnungssysteme „passen". Im Beispiel „Quarzoberfläche-Eis-Eiweiß" könnte das Eis als Energieleitungssystem über weite Strecken funktionieren, indem es z. B. Protonen von einem Eiweißmolekül zu einem anderen nicht nur benachbarten transportiert. Riehl (6) hat kürzlich auf einen solchen Mechanismus hingewiesen.

Schrifttum

1) Jäger, R., in: Die Staublungenerkrankungen, Bd. 1 (Darmstadt 1950).
2) Jäger, R., Z. Aerosolforschg. **2**, 491 (1953).
3) Jäger, R., in: Die Staublungenerkrankungen, Bd. 2 (Darmstadt 1954).
4) Wirtz, K., Z. Naturforschg. **2b**, 94 (1947) und ebenda **2a**, 264 (1947).
5) Seifert, H. in: Die Staublungenerkrankungen Bd. 1 (Darmstadt 1950) und Bd. 2 (Darmstadt 1954); Seifert, H., R. Buhl, und K.-F. Seifert, Kolloid-Z. **141**, 146 (1955).
6) Riehl, N., Naturwiss. **43**, 145 (1956).

Aus dem Labor für Hochpolymere der Universität Marburg/Lahn

Über die Beeinflussung des dielektrischen Relaxationsspektrums durch Molekülorientierung II

Von F. H. Müller und Karl Huff

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 22. Juni 1956)

In einer vorausgehenden Notiz (1) wurde gezeigt, daß bei Verstreckung von Polyamid das dielektrische Spektrum sich weitgehend verändert und daß offensichtlich hierauf die starke Änderung der mechanischen Eigenschaften durch Orientierung beruht. Besonders kraß ist die Veränderung des mechanischen Verhaltens für Polystyrol ausgeprägt: Das völlig unorientierte Material ist bei normaler Temperatur spröd wie anorganisches Glas, während orientiertes verhältnismäßig flexibel ist (Styroflexeffekt).

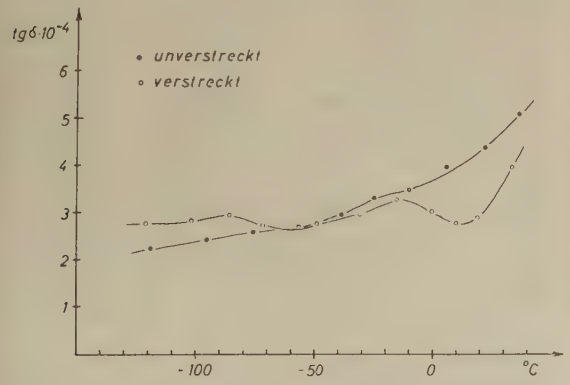


Abb. 1. Unverstrecktes und verstrecktes Polystyrol; tg $\delta = f(t)$ für 1 kHz. (Der relative Gang der Kurven ist durch Mehrfachmessungen belegt.)

In weiteren Versuchen konnte nunmehr auch für Polystyrol eine starke Veränderung des Relaxationsspektrums mit der Verstreckung dielektrisch nachgewiesen werden (Abb. 1), obwohl Polystyrol fast unpolar ist. Dieser Nachweis war möglich durch die hohe Relativempfindlichkeit und Genauigkeit der Brücke. Während die Absolutwerte von tg δ nur auf 20—30% sicher sind, ist der Gang mit der Temperatur reproduzierbar und sicher auf etwa 1%.

Diese Messung am Polystyrol dürfte zeigen, daß eine Erklärung des Styroflex-Effektes auf der Basis des Relaxationsverhaltens, der Veränderung des Relaxationsspektrums mit der Orientierung zu suchen ist.

Unmittelbar am mechanischen Spektrum konnten starke Veränderungen mit der Orientierung inzwischen von anderer Seite auch für Polyäthylen gezeigt werden (2).

Schrifttum

1) Müller, F. H. und K. Huff, Kolloid-Z. **145**, 157 (1956).
2) Hellwege, K. H., R. Kaiser und K. Kuphal, Kolloid-Z. **147**, 155 (1956).

Buchbesprechungen

Deutsche Chemiker in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts. Von W. Prandtl. 352 Seiten mit 50 Abbildungen. (Weinheim 1956, Verlag Chemie GmbH.) Preis: geb. DM 29,50.

Das Buch über deutsche Chemiker in der 1. Hälfte des 19. Jahrhunderts stellt eine ausgezeichnete Ergänzung und Fortführung des „Buches der großen Chemiker" von Bugge dar. Wilhelm Prandtl zeichnet mit vorbildlicher Sachkenntnis und großer Liebe das Leben und Wirken von neun bedeutenden Chemikern: Joh. Nepomuk Fuchs, Franz v. Kobell, Joh. Wolfgang Döbereiner, Justus Liebig, Friedr. Wöhler, Christian Friedrich Schönbein, Eilhard Mitscherlich, Heinr. Rose und Gustav Magnus.

In ungemein fesselnder Art versteht es der Autor, den Leser mit dem Entwicklungsgang, der Persönlichkeit und dem wissenschaftlichen Lebenswerk jedes einzelnen Forschers vertraut zu machen. Durch die Vielzahl der Beziehungen und Verbindungen zur Umwelt wächst das Werk aus der Summe von Einzelbiographien zu einem geschlossenen Abschnitt der Kulturgeschichte Deutschlands im 19. Jahrhundert hinaus. Es ist besonders reizvoll, das Wachsen der Wissenschaftler an ihren Aufgaben zu erleben, ihre Nöte und Probleme, mit denen sie sich trotz ihrer Größe auseinandersetzen müssen, kennen zu lernen. Das Buch ist jedem naturwissenschaftlich interessierten Menschen mit historischem Sinn wärmstens zu empfehlen.

W. Ried (Frankfurt a. M.)

Via Regia. Nobelpreisträger auf dem Wege ins Atomzeitalter. Herausgegeben von R. Erckmann. 400 Seiten mit 28 Tafeln. (München 1955, W. Andermann Verlag.) Preis: geb. DM 16,80.

Die Menschheit steht heute an der Schwelle des Atomzeitalters. Die Entwicklung der Technik schreitet in atemberaubendem Tempo voran. Fundamentelle Entdeckungen haben Erfindungen von überwältigender Tragweite ausgelöst und führen die Menschheit immer weiter voran in der Erkenntnis und der Beherrschung der Naturkräfte. Wer von den Zeitgenossen, die inmitten dieses gewaltigen Umbruchs stehen, ein eindrucksvolles und doch verständliches Bild von der wissenschaftlichen Kleinarbeit und den mühevoll errungenen geistigen Leistungen, die letztlich zu den großartigen Fortschritten unseres Lebens führten, gewinnen will, muß das von Dr. R. Erckmann herausgegebene Buch „Via Regia" lesen. In ihm werden durch die Feder sachkundiger Autoren die Lebensgeschichte und das wissenschaftliche Wirken von 26 Nobelpreisträgern deutscher Zunge aufgezeichnet, die durch einmalige Großtaten in Physik und Chemie sich ein bleibendes Denkmal in der Menschheitsgeschichte setzten und deren umwälzende Entdeckungen Meilensteine auf der „Königlichen Straße" ins Atomzeitalter darstellen. In zwangloser Weise wird der Leser in das Milieu der großen Wissenschaftler eingeführt und mit ihren Nöten, Sorgen und Schwierigkeiten bekannt gemacht. Er erlebt aber auch, wie nach unermüdlichem Ringen, oftmals über viele Irrwege mit großen Hindernissen und Schwierigkeiten hinweg, der ersehnte Erfolg errungen wird. Es ist erbauend zu lesen, welch zähe Beharrlichkeit, welch Selbstvertrauen gepaart mit fanatischen Wahrheitsdrang und Eigenkritik die großen Forscher beseelte.

Das Buch stellt einen wertvollen Beitrag zur Menschheitsgeschichte dar und ist jedem zu empfehlen, der das Leben und Wirken der Männer kennen lernen will, die das Atomzeitalter eingeleitet haben.

W. Ried (Frankfurt a. M.)

Die Physik der Hochpolymeren, Band 3: Ordnungszustände und Umwandlungserscheinungen in festen hochpolymeren Stoffen. Herausgegeben von H. A. Stuart-Mainz. XVI, 693 Seiten mit 370 Abbildungen und 75 Tabellen. (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1955, Springer-Verlag.) Preis: geb. DM 89,—.

Im Gegensatz zu den beiden ersten Bänden, die solche Zustände des Makromoleküls behandelt haben, welche bei gewöhnlichen chemischen Molekülen dem gasförmigen und flüssigen entsprechen, befaßt sich der vorliegende dritte Band mit dem festen Zustand; da aber bei weitem der größte Teil der technischen Anwendungen der hochpolymeren Stoffe sich auf den festen Zustand bezieht, hat es der Herausgeber vorgezogen, die technisch wichtigen Eigenschaften getrennt zu behandeln, d. h. den dritten Band der Grundlagenforschung bzw. den mittels dieser gewonnenen Erkenntnissen vorzubehalten, während ein in Aussicht genommener vierter Band die wichtigsten technologischen Eigenschaften behandeln wird. Wie bereits der Titel des Buches erkennen läßt, werden im ersten Teil des vorliegenden dritten Bandes die Ordnungszustände (einschließlich der zugehörigen Untersuchungsmethoden, vor allem der Röntgenmethoden) behandelt, während im zweiten Teil die Umwandlungen (Kristallisations- und Einfriervorgänge) besprochen werden. Da ein wesentlicher Teil unserer gesicherten Erkenntnisse dem Gebiet der Zellulosefasern angehört, wird diesen (zusammen mit den natürlichen Fasern auf anderer Rohstoffbasis) ein besonderes Kapitel gewidmet. Die heute im Brennpunkt der wissenschaftlichen Betrachtungen stehenden Strukturprobleme der Proteine werden jedoch nicht minder ausführlich behandelt, insbesondere werden die einzelnen Strukturvorschläge mit ihren Vorzügen und Schwächen (unter Benutzung einer sehr guten weitgehend auf die Originalarbeiten zurückgehenden Bebilderung) von Kratky, Porod und Schauenstein mit der gewohnten ausgezeichneten Klarheit abgehandelt. Über das Niveau des Buches braucht man kaum Worte zu verlieren, da zwar nicht sämtliche, aber die Mehrzahl der hervorragendsten Sachkenner des Kontinents sich in die Bearbeitung der einzelnen Kapitel geteilt haben.

Abschnitte, für die man sich vielleicht eine knappere Darstellung wünschte [wie z. B. die mathematischen Ausführungen auf S. 550ff. über die (schließlich doch als unbefriedigend bezeichnete) Florysche Theorie des Schmelzens und Kristallisierens] kommen selten vor.

Bemerkenswert ist die von E. Jenckel und A. Münster getrennt gegebene Darstellung des Schmelz- und Kristallisationsvorgangs der Hochpolymeren als Umwandlung zweiter Ordnung bzw. der kristallisierenden Hochpolymeren als einpha-

siger Systeme, wozu der Herausgeber auf S. 557 eine spezielle kurze Einführung geschrieben hat. Vergleicht man mit diesen Ausführungen z. B. die allgemeinen Betrachtungen auf S. 419 und 420, so sieht man, wie schwierig eine einheitliche Darstellung der Umwandlungserscheinungen heute noch ist. Um so höher ist die Leistung sowohl des Herausgebers wie der Autoren zu veranschlagen, denen es gelang, das vielfältige experimentelle Material der vorliegenden Literatur klar zu gliedern und überschaubar zu machen, z. B. in den Kapiteln 9 und 11 in der Weise, daß jeweils die Frage nach bestimmten Zusammenhängen zwischen Umwandlungserscheinungen einerseits und strukturellen Voraussetzungen andererseits als Einteilungsprinzip benutzt wurde. Obwohl das Buch nur die Grundlagenforschung des festen Zustandes der Hochmolekularen behandelt und die Technologie dem nächsten Band vorbehalten bleibt, wird es zum unentbehrlichen Bestand nicht nur der Bibliotheken der Universitäten und Technischen Hochschulen, sondern ebenso derjenigen der industriellen Unternehmungen werden.

Die Ausstattung des Buches durch den Verlag Springer ist vorbildlich.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Physik dünner Schichten, Band II. Von H. Mayer-Clausthal. (Physik und Technik Band 4/2) XVI, 393 Seiten mit 250 Abbildungen (Stuttgart 1955, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H.) Preis: geb. DM 78,—.

Die Physik dünner Schichten ragt mit ihren grundlegenden experimentellen Erfahrungen, ihren theoretischen Ansätzen und ihren vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten nicht nur weit in Nachbargebiete, etwa in die Kristallkunde und die Chemie, sondern auch in zahlreiche Zweige der Technik, insbesondere der chemischen Technologie hinein. Diese allgemeine Bedeutung rechtfertigt zweifellos den Umfang des entstehenden „Handbuches", von dem nun der 2. Band vorliegt. Im 1. Abschnitt werden ausführlich die den Aufbau der Schichten bestimmenden Elementarvorgänge (u. a. der Energieaustausch zwischen Atomen bzw. Molekülen und festen Oberflächen, der Akkommodationskoeffizient, die Verdampfung und Kondensation, Ordnungsvorgänge) besprochen. Ein Kapitel über die Ermittlung der Struktur dünner Schichten mittels Röntgen- und Elektronenstrahlbeugung schließt sich an. Die Grundlagen, die zum Verständnis der Gegenstände erforderlich sind, werden jeweils vorangestellt. Der innere Zusammenhang zwischen diesem 1. Teil und den beiden folgenden („Der elektrische Widerstand" und „Die magnetischen Eigenschaften dünner Schichten") läßt den 2. Band als in sich abgeschlossenes Glied in der Reihe der weiter geplanten Bände erscheinen, die den Elektronenaustritt aus Grenzflächen und dessen Beeinflussung durch dünne Schichten und die Vielfalt der besonderen Arten dünner Schichten (Polier-, Anlauf-, Oxydschichten usw.) behandeln sollen. Alle, die mit dünnen Schichten umgehen, werden dem Verf. für die große Mühe danken, die er bei der Ordnung des weit verzweigten Schrifttums walten ließ, das hier in einem reichhaltigen Verzeichnis zusammengefaßt ist.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. System Nr. 28: **Calcium,** Teil B, Lieferung 1: Technologie. VIII, 264 Seiten mit 28 Abbildungen. (Weinheim 1956, Verlag Chemie GmbH.) Preis: kart. DM 147,—.

Vom Element Calcium, von dem bisher nur der Teil A 1, Geschichtliches, vorliegt, erschien nun mit der Lieferung B 1 eine zusammenfassende Technologie des Calciummetalles und seiner Verbindungen. Von diesen gehören einige zu den Schlüsselprodukten der chemischen Industrie, so daß der vorliegende Gmelin-Band das besondere Interesse des Technologen beanspruchen darf, auch wenn es sich um seit langem verwendete, sozusagen „klassische" Stoffe handelt. Demgemäß wird das seinerzeit für die 8. Auflage des Gmelin auf Ende 1949 festgelegte Datum für den Abschluß der Literaturerfassung in dieser Lieferung beibehalten, während bei „moderneren" Stoffen in einigen jüngst erschienenen Gmelin-Lieferungen auch neuere Literatur berücksichtigt wurde.

Die ersten Kapitel der vorliegenden Lieferung behandeln die Aufbereitung der Rohstoffe einschließlich der Flotation von Flußspat, Gips, Kalkstein und der Phosphate. Anschließend wird die Darstellung des metallischen Calciums geschildert, neben der dominierenden Schmelzflußelektrolyse wird auch die Elektrolyse wäßriger oder organischer Lösungen erwähnt. Den Hauptteil des Werkes nimmt die Besprechung der Technologie der einzelnen Calciumverbindungen ein, wobei den Mengenprodukten Calciumoxyd und -hydroxyd, Calciumhypochlorit, Calciumsulfat, Calciumcarbid, Calciumcarbonat, Kalkstickstoff und vor allem den verschiedenen Düngephosphaten umfangreiche Abschnitte gewidmet sind. Vielfach kann hierbei auf Monographien verwiesen werden, dadurch wird Raum gewonnen für die Berücksichtigung der Literatur über viele den Technologen interessierende Einzelheiten wie Herstellung besonderer Qualitäten (beim Calciumcarbonat und Calciumphosphat z. B. auch kolloider Formen) oder Verfeinerungen, Formgebung, Verpackung und dergleichen. Vielleicht hätte die rein technologische Darstellung in einigen Fällen doch schon etwas mehr auf die noch zu erwartende rein anorganisch-chemische Beschreibung der Calciumverbindungen in den späteren Lieferungen abgestimmt werden können: Im Kapitel über das Tricalciumphosphat fällt auf, daß nur an einer Stelle das Ausfallen von Hydroxylapatit erwähnt wird. Im übrigen findet der Benutzer im vorliegenden Band in der bekannten Komprimiertheit des Gmelin-Stiles das technologische Material über alle Calciumverbindungen, die technisch von Interesse sind, außer den schon erwähnten Hauptprodukten auch über Hydrid, Peroxyd, Nitrat, Halogenide und Halogenate, Sulfide, Sulfite, Thiosulfat, Borid, Borat und Perborat, Formiat, Acetat, Oxalat, Tartrat, Citrat, Cyanid, Rhodanid, Silicid, Fluorosilicat, Phosphid, Arsen- und Antimonverbindungen. Nicht aufgenommen sind die Calciumsilikate und -aluminate, die an anderen Stellen erfaßt werden.

C. Mahr (Marburg)

Kurzes Handbuch der Chemie. In 4 Bänden. Von W. Koglin-Mülheim/Ruhr. 3551 Seiten mit zahlreichen Abbildungen. (Göttingen 1951–1954, Vandenhoek & Ruprecht.) Preis: kompl. geb. DM 280.-.

In vier Bänden, deren letzter sich als Tabellenwerk von den ein alphabetisches Stoffregister darstellenden drei ersten grundsätzlich unterscheidet, liegt das von W. Koglin bearbeitete Handbuch nunmehr abgeschlossen vor. Es ist das Ergebnis einer für einen einzelnen Autor erstaunlichen Sammel-

arbeit, zumal die aufgenommenen Daten durchaus nicht wahllos aus der Literatur zusammengetragen sind, was freilich auch dem Sinn eines solchen Unternehmens völlig widersprechen würde. Der Hauptteil, der nach einer auf Systematik und Nomenklatur bezüglichen Einleitung (50 S.) und weiteren Gebrauchsregeln über 30000 Stoffbezeichnungen in alphabetischer Reihenfolge bringt und nicht nur immer die wichtigsten sondern in außerordentlich zahlreichen Fällen eine weitere Fülle interessierender Stoffkonstanten darbietet, umfaßt über rund 3000 Seiten, der Ergänzungsband 4 rd. 390 Seiten. Trotz dieses stattlichen Umfanges darf man angesichts seines inhaltlichen Reichtums auf engem Raume die Bezeichnung „kurzes" Handbuch wohl gelten lassen, wenn man den „Gmelin" und „Beilstein" daneben hält oder eins der sogenannten „Taschenbücher".

Der ABC-Ordnung liegen die Stoffbezeichnungen nach dem Genfer System zugrunde, doch sind auch die üblichen wissenschaftlichen Namen aufgeführt und nicht selten gängige Trivialnamen, so daß man Gewünschtes immer leicht findet. Dazu helfen regelmäßige Verweisungen auf die laufend von Nr. 1 bis Nr. 34457 numerierten Stichworte, die überdies meist durch die französischen und englischen Benennungen ergänzt werden. Mit großer Regelmäßigkeit folgen nach einem gleichmäßigen Schema Angaben über die Formel der Verbindung, ihr Molekulargewicht, über Farbe, Kristallform, Schmelz- und Siedepunkt – nicht selten unter Wiedergabe ausführlicher Dampfdruckkurven oder Einfügung von Tabellen ausgezeichneter Punkte azeotroper Gemische. Werte von Atomabständen, Härten, Dichten (oft Tabellen), Brechungsindizes, Wärmekonstanten, Angaben über innere Reibung, elektrische Eigenschaften, Löslichkeiten, Festigkeiten, charakteristische technische Kennzahlen (Fette und Öle, Milcharten, Gläser, Kautschuk) vervollständigen in einem straff geordneten Satzbilde in zahlreichen Fällen die gebotene Auskunft, die so eine weitgehende Kenntnis der Eigenschaften der einzelnen Stoffe vermittelt, im Gegensatz zu den nach einzelnen Eigenschaften geordneten Tabellenwerken, in denen jeder Stoff gewissermaßen in hochdisperser Verteilung vorkommt. Vielen Stoffen wird dabei eine größere Seitenzahl eingeräumt, z. B. dem Benzol über 7 Seiten, dem elementaren Eisen über 3 Seiten unter Angabe mannigfacher physikalischer und technologischer Daten (so spez. Wärme im ganzen Temperaturbereich, Permeabilität, Lichtreflexion u. a.), den Gläsern über 4, den Holzarten 13 Seiten, dem Kohlendioxyd über 5 Seiten mit mehrseitigen Tabellen (Enthalpie, spez. Wärme, Zähigkeit, Dampfdrucke, Wärmeleitung, elektr. Daten), etwa 75 Seiten den Legierungen (mit Tabellen, Verzeichnissen und Zustandsdiagrammen), den Polyplasten rund 60 (Seiten mit Angabe von Gruppeneigenschaften, Handelsnamen, Herstellerfirmen), so daß man sich erstaunlich vielseitig zu unterrichten vermag.

Man kann selbstverständlich bei Durchsicht der Erstauflage eines so zahlenreichen Buches keine Statistik über unterlaufene und wohl unvermeidbare Fehler und Irrtümer aufstellen, die zum Teil schon am Schluß berichtigt wurden, doch waren sie bei Stichproben nicht auffällig.

Eine gesonderte Beurteilung erfordert der ganz anders geartete Ergänzungsband, der eine zum Teil heterogene Fülle tabellarisch erfaßter Eigenschaften, mit überraschenden Einzelheiten, bietet und nicht so leicht übersehbar ist. Sein Inhalt sei durch Stichworte umrissen: Isotopentabellen, Standard-Wellenlängen der Spektroskopie, Tabellen zur Molekularrefraktion, Gewichtsumrechnungen, Stoechiometrie, gasanalyt. Tabellen, p_H-Werte, Normalpotentiale, thermochem. Gleichungen, Wärmewerte, elektr. Daten, mathemat. Tabellen und Funktionen, Fehlerrechnung, Maßeinheiten, physikalische Grundkonstanten, schließlich ein Register der Raumgruppen, Bruttoformeln, Wichten, Schmelzpunkte, Siedepunkte und Brechungsindizes, in dem die den laufenden Zahlenwerten dieser Eigenschaften jeweils zugeordneten Stoffe mit ihren Zählnummern aus Bd. 1–3 auftreten (über 150 Seiten Zahlen über Zahlen!). Im Ganzen weist dieser Band also den Charakter üblicher physikalisch-chemischer Tabellenwerke auf, aber wiederum unverkennbar mit eigenartiger Note. – Ohne Zweifel wird man die Bereitschaft dieses Handbuches am Schreibtisch gern willkommen heißen.

L. Hock (Gießen)

Silicium – Schwefel – Phosphate. Colloquium der Sektion für Anorganische Chemie der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie, Münster i. W. 2.–6. 9. 1954. XII, 292 Seiten mit 138 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. (Weinheim 1955, Verlag Chemie GmbH.) Preis: kart. DM 24,—.

In dem vorliegenden Band findet man eine Zusammenstellung aller Einzelreferate (mit den entsprechenden ausführlichen Diskussionsbemerkungen), die auf dem Colloquium über Silicium, Schwefel und Phosphate, das von der Sektion für Anorganische Chemie der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie im September 1954 in Münster veranstaltet wurde, vorgetragen wurden.

So sind aus dem Gebiet Silicium 14 Vorträge, aus dem Schwefelgebiet 15 und über Phosphate und kondensierte Phosphate jeweils 14 und 7 Referate angeführt, die von Forschern aus Frankreich, England, Holland, Österreich, Belgien, den USA, der Schweiz und Deutschland gehalten wurden. Es ist im Rahmen dieser Besprechung nicht möglich, auf die einzelnen Arbeiten einzugehen. Der Bericht der Kommissionsbesprechung über Sonderprobleme des elementaren Schwefels, in dem neben der Frage des Reinheitsgrades insbesondere das Problem der hochmolekularen Anteile in der Schmelze diskutiert ist, verdient nach der Meinung des Ref. besonderes Interesse. Die Zusammenstellung kann allen denen wärmstens empfohlen werden, die sich über die neuen Ergebnisse der anorganischen Chemie auf dem Schwefel-, Silicium- und Phosphatgebiet unterrichten wollen.

H. L. Schläfer (Frankfurt a. M.)

Chemische Technologie. In 5 Bänden. Herausgegeben von K. Winnacker-Frankfurt a. M.-Höchst und E. Weingaertner-Rodenbach. (München 1950–1954, Carl Hanser Verlag.)

Band 1. Anorganische Technologie I. XX, 609 Seiten mit 315 Abbildungen und 91 Tabellen. Preis: geb. DM 37,—.

Band 2. Anorganische Technologie II. XIX, 644 Seiten mit 271 Abbildungen und 104 Tabellen. Preis: geb. DM 41,—.

Band 3. Organische Technologie I. XXIII, 911 Seiten mit 313 Abbildungen und 198 Tabellen. Preis: geb. DM 79,—.

Band 4. Organische Technologie II. XXVIII, 1191 Seiten mit 235 Abbildungen und 240 Tabellen. Preis: geb. DM 95,50.

Band 5. Metallurgie und Allgemeines. XXVII, 846 Seiten mit 311 Abbildungen und 117 Tabellen. Preis: geb. DM 74,50.

Das Werk bietet den Eindruck einer großzügig angelegten Chemischen Technologie, die der Weite des umspannten Gebietes unter Berücksichtigung auch vieler wissenswerter Einzelheiten an Hand zahlreicher Abbildungen, Diagramme, Tabellen und schematischer Darstellungen in jeder Hinsicht angemessen ist. Mit seinen fünf stattlichen, durch ein übersichtliches Satzbild ausgezeichneten Bänden wahrt es dennoch einen für solche Gesamtschau tragbaren Umfang, der es nicht in die Reihe der bloßen Nachschlagewerke verweist sondern gestattet, den dargebotenen Stoff als Ganzes in sich aufzunehmen und zu übersehen, so daß es auch Studierenden der technischen Chemie und Chemieingenieuren als ausführliches Lehrbuch empfohlen werden kann. Aber auch Wirtschaftler und Kaufleute werden sich keineswegs abgeschreckt fühlen, wenn sie darin bestimmte Auskünfte suchen oder sich eine Übersicht verschaffen wollen. Ein Vorzug vor einer Sammlung selbständiger Monographien der einzelnen Gebiete ist mit der einheitlichen Stoffgliederung dieses Werkes verbunden. Sie läßt auf eine Erörterung der wirtschaftlichen und der durch die Rohstoffe bedingten Voraussetzungen eine Darstellung der geschichtlichen Entwicklung der verschiedenen Verfahren folgen, um hierauf die zur Zeit angewandten eingehender zu beschreiben. Der Mitarbeiterstab, den die Herausgeber für diese Aufgabe gewonnen haben, setzt sich aus einer großen Zahl technisch erfahrener und bekannter Fachleute zusammen, die in die Schilderung von Anlagen und Arbeitsgängen auch volks- und betriebswirtschaftliche Daten (Verbrauch, Energie- und Rohstoffbedarf u. a.) einflechten, die den Vergleich verschiedener Verfahren möglich machen. Dabei bleiben auch wichtige physikalisch-chemische Grundlagen nicht unerwähnt, wie z. B. die Physik der Thermodiffusion (Bd. I) oder die Thermodynamik der Krackung (Bd. III), (wo übrigens in K_p, U_p u. a. auf S. 271ff., wie auch S. 423, die Indexbuchstaben neben die Hauptsymbole gesetzt wurden). – Zahlreiche Literatur- und Patenthinweise ergänzen den laufenden Text.

Als eine den gesamten Inhalt des Werkes umgreifende Klammer muß die auf etwa 170 Seiten in Band I vorangestellte systematische Darstellung der Verfahrenstechnik durch S. Kießkalt besonders gewürdigt werden. Entsprechendes gilt von den Kapiteln allgemeineren Charakters, die den 5. Band beschließen, die Meß- und Regelgeräte, Energieversorgung, Fabrikplanung und das Erfindungsrecht behandeln. – Im einzelnen gliedert sich der Gesamtinhalt des Werkes in folgende Hauptabschnitte: Bd. I und II Anorganische Technologie, Bd. III und IV Organische Technologie, Bd. V Metallurgie und Allgemeines. Es bedarf keines ausdrücklichen Hinweises, daß man häufiger auch kolloidchemischen Themen begegnet. So in Bd. I den Gesetzen der Feinzerteilung, Rheologischem, der Adsorption. Osmose, Dialyse, Verschäumung, Emulgierung, Sinterung usw., in Bd. II der Chemie des Tons, den Glaseigenschaften, Glasfasern, Rubingläsern und auch den Mineralfarbstoffen (J. Drucker, etwa 50 S.) mit einem Sonderabschnitt über Pigmente und ihre Prüfung, sowie der Herstellung und Anwendung großoberflächiger Stoffe (K. Bratzler, etwa 45 S.). In Bd. III, Teil I der Organischen Technologie, treffen wir auf Viskosität und Schmierölveredelung, auf Katalysatoren bei den Synthesereaktionen (S. 426ff.) und auf künstliche Fasern (F. Endreß, S. 707–775), in Bd. V schließlich auf die Schwimmaufbereitung von Erzen und im Kapitel Korrosion und Oberflächenschutz von Metallen auf Fragen der Grenzflächenchemie.

L. Hock (Gießen)

Remsens Einleitung in das Studium der Chemie. Bearbeitet von H. Reihlen. 18. Auflage, durchgesehen und ergänzt von G. Rienäcker und H. Bremer-Berlin. XV, 406 Seiten mit 60 Abbildungen und 5 Tafeln. (Dresden und Leipzig 1955, Verlag von Theodor Steinkopff.) Preis: geb. DM 13,—.

Wenn ein Buch in der 18. Auflage erscheint, kann wohl kaum von einem Rezensenten erwartet werden, noch etwas Neues dazu zu sagen. Die Tatsache als solche spricht für die Verbreitung und Beliebtheit.

Nun wird der Chemiestudent wohl immer durch die allgemeinere anorganische Chemie in das Wesen der Chemie eingeführt, die spezielle wenn auch umfangreichere organische Chemie wird auf dieser Grundlage aufgebaut. Das Buch stellt daher ein, zwar nicht ganz ausführliches, dafür aber ausgewachsenes Lehrbuch der anorganischen Chemie dar. Wenn es sich „Einführung" nennt, so ist das wohl ein „understatement". In Wirklichkeit steht mehr darin.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

ABC des Chemielaboranten. Von H. Koehle-Düsseldorf. 4. Auflage. VIII, 290 Seiten mit 95 Abbildungen. (Stuttgart 1955, Ferd. Enke Verlag.) Preis: geb. DM 16,80.

Dies will und kann kein Buch mehr sein, das dem Laborant im Chemischen Laboratorium als Ausbildungsgrundlage dient. Es will helfen, die spezielle Ausbildung, die ein Lehrling in einem Betrieb bestimmter Fachrichtung erhält, durch einfache Darstellung verschiedener Gebiete der chemischen Praxis zu verbreitern. Hierzu sind unter alphabetisch angeordneten Schlagworten ausgewählte Gebiete dargestellt, damit in der Laborarbeit auftretende Fragen leicht nachgeschlagen werden können. Man findet z. B. Elemente, Elektrizität, Brennstoffanalyse, Physikalische Größen und deren Bestimmung, Probenahme, Reinigen von Glasgeräten in bunter Reihenfolge. Ob dies didaktisch zweckmäßig ist, könnte vielleicht bezweifelt werden; praktisch scheint es jedenfalls zu sein, worauf die vorliegende 4. Auflage hindeutet.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Resonance in Organic Chemistry (Die Resonanz in der organischen Chemie). Von G. W. Wheland-Chicago, Ill. XIII, 846 Seiten mit 23 Abbildungen. (New York 1955, John Wiley & Sons.) Preis: geb. $ 15,—.

Der Autor war mehrjähriger Mitarbeiter von Linus Pauling, ist heute Professor an der Universität Chicago und sicher einer der besten Kenner der Theoretischen Organischen Chemie.

Er ist bereits 1949 durch Herausgabe seines Lehrbuches: "Advanced Organic Chemistry" hervorgetreten, in welchem er, auf der klassischen Strukturchemie aufbauend, isoliert stehende Sach-

verhalte durch theoretische und empirische Verallgemeinerungen zusammenfaßt.

Bereits 1944 hat der gleiche Autor den theoretisch interessierten Organikern sein Buch: "The Theory of Resonance and its application to Organic Chemistry" (316 S.) geschenkt, das wegen seiner Klarheit, Gründlichkeit und Beschränkung auf wesentliche Probleme eine gute Aufnahme gefunden hat. Im vergangenen Jahr erschien als dessen Fortsetzung das oben genannte Buch, dessen äußere Ausweitung auf fast das 3fache die lebhafte Entwicklung gerade auf diesem Gebiet der Organischen Chemie widerspiegelt.

Die folgenden Kapitel wurden – wenn auch stark erweitert – beibehalten:

1. Theorie der Resonanz
2. Natur der Valenz
3. Resonanzenergie
4. Sterische Effekte der Resonanz
5. Resonanz und Dipolmomente
6. Resonanz und Molekülspektren
7. Resonanz und chemisches Gleichgewicht
8. Resonanz und chemische Reaktion.

Neu ist das letzte 120 Seiten umfassende Kapitel: „Mathematische Grundlage der Resonanz", in welchem die „molecular-orbital"-Methode und das Verfahren zur mathematischen Behandlung des Resonanzphänomens erläutert werden. Dieses Kapitel gliedert sich in folgende Punkte auf: Die Schrödinger Gleichung, Hilfsbedingungen, Kastenmodell und einige Anwendungen, das Wasserstoffatom, Elektronenspin und Pauliprinzip, Variationsprinzip, das Wasserstoffmolekül, gepaarte und ungepaarte Elektronen, lineare Wechselfunktionen, Valenzbindungswellenfunktionen, Resonanz, Resonanzenergie, Bedingungen zum Eintritt der Resonanz, die sogenannte Resonanzfrequenz, das mechanische Analogon, Resonanzenergie des Benzols und anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe. Molecular orbitals: Behandlung von Wasserstoff, Äthylen, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Nichtkohlenwasserstoffen, Hyperkonjugation. „Free-Electron"-modell.

Zur kritischen Beurteilung der im Kapitel 9 behandelten Fragen fühlt sich der Referent für nicht zuständig.

Besonders ausgeprägt ist das Wachstum der als Anhang gegebenen Tabelle über „Atomabstände und Bindungswinkel in organischen Molekeln", die sich jetzt über 89 Seiten erstreckt und damit fast verzehnfacht hat. Das Studium dieser Daten ist außerordentlich aufschlußreich und kann eine nachträgliche Begründung für eine Reihe empirisch erschlossene individuelle Eigenschaften organischer Molekeln geben.

Als weiterer Grund für den erheblichen Zuwachs der Neuauflage ist die überaus lebendige und begrifflich einwandfreie Art der Darstellung der behandelten Fragen durch G. W. Wheland zu nennen, der die einzelnen, zum Teil entgegengesetzten Meinungen zu Wort kommen läßt und schließlich selbst eine Stellung bezieht. Der Autor verrät aber nicht nur in der Art seiner souveränen Diskussionsführung sondern auch in der Wahl der behandelten Gegenstände seinen großen Überblick und damit seine Zuständigkeit.

Die Lektüre dieses Buches wird jeden an verantwortlicher Stelle wirkenden deutschen organischen Chemiker mit Unruhe erfüllen. Er kann nicht an der Feststellung vorbeikommen, daß die Führung auf dem Gebiete der theoretischen organischen Chemie vor und während des 2. Weltkrieges nach den angelsächsischen Ländern abgewandert ist. Es wird die gemeinsame Aufgabe von Organiker und Physiker, von Hochschullehrer und Student sein, den Anschluß an diese Entwicklung zu finden. Als geeigneter Wegweiser hierzu sei mit Nachdruck auf das Buch von G. W. Wheland empfehlend hingewiesen.

L. Horner (Mainz)

Struktur und Eigenschaften der Kristalle. Eine Einführung in die geometrische, chemische und physikalische Kristallkunde. Von H. G. F. Winkler-Marburg. 2. Auflage. VIII, 314 Seiten mit 111 Abbildungen, 2 Tafeln und 82 Tabellen. (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1955, Springer-Verlag.) Preis: geb. DM 29,60.

Mit der 1. Auflage (1950) erfüllte der Verf. eine vordringliche Aufgabe. Es war angesichts der noch äußerst im Fluß befindlichen Materie nicht verwunderlich, daß dieser erste, aus einem Vorlesungsmanuskript entstandene Wurf keineswegs ungeteilten Beifall gefunden hatte, zumal eine sehr enge Bindung an ein geltendes englisches Werk über Kristallchemie anderen Zuschnitts unverkennbar war. Gewiß war es aber schon mehr als nur eine „Einführung" für Studierende, wies die Problematik vieler Teilfragen auf und regte zum Nachdenken an.

Die starke, unter Erweiterungen durchgeführte Umarbeitung des Stoffes stellt eine wesentliche Verbesserung dar, so daß das Werk sich sicherlich viele neue Freunde erwerben wird. Eine Einführung in die kristallgeometrischen Grundlagen (A) wurde, ganz neu, vorangestellt. Studierende, die Chemiker wohl insgesamt, werden dies begrüßen. Dem Fachmann scheint sie entbehrlich, zumal sie, um den Gesamtrahmen des Buches nicht zu sprengen, doch nur wieder unvollständig sein kann. Der allzu karge Überblick einer Kontinuumsphysik der Kristalle und ihres Zusammenhanges mit der Symmetrie (A 3) würde durch einen vertieften Ausbau unter betonter Voranstellung des Neumann-Gadolinschen Prinzips erheblich gewinnen. Betrachtungen über eine Häufigkeitsstatistik von Raumgruppen sind wohl in A 2 (S. 41) nicht recht am Platze, zumal unerklärte Begriffe dabei Verwendung finden! (Als einen sinnentstellenden Schönheitsfehler sieht Ref. dabei die Verwendung bloßer Ziffern in der tabellarischen Übersicht, Tab. 3, S. 49 an.)

Der Abschnitt B („Kristallstrukturen und Eigenschaften") bringt eine Darlegung der Bindungsarten und der aus ihnen entwickelten Bauprinzipien der Kristallstrukturen unter Vorführung wichtigster Beispiele. Es ist damit in vorteilhafter Weise der zu lästigen Wiederholungen führende systematische Überblick der Strukturen der 1. Auflage, wie auch deren an Evans angelehntes Einteilungsprinzip in Fortfall gekommen. An manchen Stellen ist hier, inkonsequent, bereits auf die Ableitung gewisser Eigenschaften aus der Struktur eingegangen, die als Hauptziel des ganzen Buches doch im dritten Teil (C) abzuhandeln war. Die Einfügung eines neuen fast allzu knappen Kapitels über die Wasserstoffbindung wird allgemein begrüßt werden. Dem Abschnitt über die Isomorphiebeziehungen hätte Ref. im Ganzen einen breiteren Raum gewünscht. Vielleicht ließe sich doch auch vermeiden, die metallischen Mischkristalle bereits vorher im Abschnitt über die metallische Bindung getrennt zu behandeln. In der Darlegung über

Polymorphie werden insbesondere die neueren interessanten Ansätze von Buerger und des Verf. zur Deutung der Erscheinung unter dem Gesichtspunkt der Energiebeziehungen und ein entsprechender Vorschlag zur Klassifikation polymorpher Umwandlungen zur Diskussion gestellt. Ein Kapitel „Polytypie" leitet über zur Aussprache über Fehlordnungserscheinungen und Baufehler im Abschnitt B III („Ideal- und Realkristall").

Nach dem Haupttitel des Buches ist der Inhalt des letzten Abschnitts (C) („Eigenschaft und Kristallstrukturen") das Hauptanliegen des Verf., die Verknüpfung der Kristallphysik mit der eigentlichen Kristallchemie. Hier zeigt sich, wie weit diese „angewandte Gitterphysik" noch in den ersten Anfängen auf qualitativer Stufe steckt und man über grobe Faustregeln in den wenigsten Fällen hinausgekommen ist, worauf nicht mit dem genügenden Nachdruck hingewiesen wird. Behandelt wird nur eine Auswahl von physikalischen Eigenschaften. Die Begründung des Verf. im Vorwort dafür, andere wegzulassen, kann nicht als konsequent und willkürfrei empfunden werden. Hervorhebenswert erscheint die neue Heraushebung der Hypothese von Stark zur Deutung der Spaltbarkeit bei heteropolaren Kristallen, eine zwar noch nicht voll „bewiesene", doch wichtige Hypothese, die vom Ref. seit zwei Jahrzehnten im Unterricht verwendet wird.

Ein Anhang enthält eine Ionenradientabelle, eine Tafel der Atom- und Ionenradien, geordnet nach dem Periodischen System, und eine Übersichtstafel über die 32 kristallmorphologischen Symmetrieklassen. Im Formel- und Sachverzeichnis sucht man leider viele Begriffe vergeblich.

Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich, der Preis angemessen.

H. Seifert (Münster)

Rechentafeln zur chemischen Elementar-Analyse. Von R. Krzikalla-Heidelberg. 232 Seiten. (Weinheim 1956, Verlag Chemie GmbH.) Preis: geb. DM 12,—.

Dieses Tabellenwerk hat zum Ziel, die Rechnungen, die sich an eine Elementaranalyse anschließen, zu erleichtern und sicherer zu gestalten und dadurch vor u. U. kostspieligen Irrtümern zu schützen. Man kann mit seiner Hilfe die prozentuale Zusammensetzung einer Verbindung, die Bruttoformel aus ermittelten Prozentzahlen und das wahrscheinliche Molekulargewicht bei gegebener prozentualer Zusammensetzung ohne wesentliche Rechenarbeit durch Aufschlagen der entsprechenden Tabellen feststellen. Erfaßt sind sämtliche chemischen Verbindungen bis zum Molekulargewicht 1000, die außer Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff auch Schwefel, Phosphor, die Halogene, Silicium, Bor, Arsen und deren Vielfache enthalten. Außerdem sind 27 Metalle berücksichtigt, zum größten Teil ebenfalls mit Vielfachen ihrer Atomzahlen. Die Tabellen sind nach den Atomgewichten von 1953 berechnet, alle Werte werden bis auf zwei Stellen hinter dem Komma aufgeführt. Hierdurch entsteht der bei einem Tabellenwerk allerdings wohl unvermeidliche Schönheitsfehler, daß das Zehnfache eines zu 28,09 festgelegten Atomgewichtes mit der Zahl 280,90 statt 280,9 erscheint. Praktisch hat diese Abweichung natürlich keinerlei Bedeutung.

Satzspiegel und Anordnung sind so übersichtlich, wie es bei einem derart vielseitig verwendbaren Tabellenmaterial wohl überhaupt erreichbar sein dürfte, Registerleisten erleichtern das Auffinden der Tafeln, eine lose beiliegende dauerhafte Interpolationstabelle spart Rechenarbeit. Das für jedes Laboratorium, in dem Rechenarbeiten der bezeichneten Art anfallen, sehr empfehlenswerte Buch scheint dem Referenten noch in einer weiteren Hinsicht einen Vorteil zu bieten: Beim Aufstellen der Bruttoformel einer noch unbekannten Verbindung kann der Benutzer in den Tabellen sofort erkennen, ob die gefundenen Prozentzahlen nicht mit ähnlicher Wahrscheinlichkeit auch für eine andere, benachbarte Indexzahl in Frage kommen könnten. Dadurch dürfte eine kritische Auswertung der experimentellen Daten wesentlich erleichtert werden.

C. Mahr (Marburg/L.)

Physics of Fibres. An Introductory Survey. (Überblick über das Gebiet der Faserphysik.) Von H. J. Woods-Leeds. 100 Seiten mit 14 Abbildungen (London 1955, The Institute of Physics). Preis: geb. 30 s.

Das Vorhaben des Verfassers, in gedrängter Form einen Überblick über das Gebiet der Faser-Physik zu geben, ist sehr begrüßenswert; es ist um so mehr anzuerkennen, als es auch gelungen ist eine gediegene und kritische Darstellung des gesamten Gebietes zu geben, und zwar, was von vielen Lesern besonders begrüßt werden wird, unter sparsamster Verwendung mathematischer Formeln. Natürlich kann man nicht erwarten, daß sämtliche einschlägigen Autoren der betreffenden Gebiete zitiert und besprochen werden; für Einzelheiten ist auf 185 Literaturstellen verwiesen. Es ist dem Verfasser gelungen die fesselndsten Gebiete der modernen Physik der Fasern in einer flüssigen Form zu besprechen. Das Büchlein sollte in keiner Bibliothek fehlen und wird besonders für Studenten, die sich in das Gebiet einarbeiten wollen, wertvoll sein. Die Ausstattung ist ausgezeichnet.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

The Mechanical Properties of Textile Fibres (Die mechanischen Eigenschaften von Textilfasern). Herausgegeben von R. Meredith-Manchester. (Deformation and Flow. Monographs on the Rheological Behavior of Natural and Synthetic Products.) XII, 333 Seiten mit 108 Abbildungen und 43 Tabellen. (Amsterdam 1956, North-Holland Publishing Co.) Preis: geb. hfl. 30,50.

Während die die Zellulosefasern und synthetischen Fasern betreffenden Teile aus der Feder von R. Meredith stammen, sind die Autoren der die Eiweißfasern behandelnden Kapitel, L. Peters und H. J. Woods, Kollegen von J. B. Speakman an der Universität Leeds, dem Zentrum der Wollfaserforschung.

Da das Eiweiß und damit auch die Eiweißfasern dem Forscher heute noch größere Rätsel aufgeben als die Zellulose- und die synthetischen Fasern, zeichnen sich die die letzteren behandelnden Kapitel naturgemäß durch eine straffere theoretische Behandlung aus. Dem Titel des Buches entsprechend liegt der Nachdruck auf den physikalischen Problemen, so daß beispielsweise die auf chemischen Methoden beruhenden Kristallinitätsbestimmungen bei Zellulosefasern auf S. 27 nur ganz kurz behandelt waren und der neuerdings so aktuelle Begriff des „level-off degree of polymerisation" gar nicht erwähnt wird. Dafür wird andererseits die rheologische Seite des Problems der textilmechanischen Eigenschaften in ausgezeich-

neter und einigermaßen erschöpfender Ausführlichkeit behandelt, wenn man auch die Namen deutschsprachiger Fachleute wie F. H. Müller oder Würstlin bei der Besprechung von Relaxationsproblemen oder Kratky und Porod, Kast und Hosemann bei der Besprechung von Problemen der Orientierung und der Röntgendiagramme vermißt – ein Mangel, der aber bei ausländischer Literatur in Anbetracht der Kriegs- und Nachkriegsverhältnisse verständlich ist. Dafür bietet das Buch gerade dem deutschsprachigen Fachmann – soweit er über eine entsprechende physikalische Vorbildung verfügt – eine einzigartige Gelegenheit, seine Kenntnisse der ausländischen insbesondere der angelsächsischen Literatur bis in die neueste Zeit auf diesen und den verwandten Gebieten zu vervollständigen. Gerade für diesen Zweck kann das Buch nachdrücklich empfohlen werden. Von besonderem Interesse sind die Ausführungen über die Rolle der Sprengung von Hauptvalenzbindungen bei der Änderung der textilmechanischen Eigenschaften auf S. 143, worüber heute selbst bei manchen Fachleuten noch unklare Vorstellungen bestehen. Der Praktiker wird insbesondere über die ausführlichen Angaben über das mechanische Verhalten der synthetischen Fasern bei niedrigsten und sehr hohen Temperaturen auf S. 271ff. erfreut sein, sowie über die Ausführungen über das Verhalten bei periodischer Beanspruchung bzw. bei sog. dynamischen Prüfungen in Kapitel 17. Es wird also das Buch nicht nur dem Theoretiker sondern auch dem physikalisch orientierten Fachmann der Technik außerordentlich viel Interessantes bringen. Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Jahrbuch der Textilveredlung, Band 2. Herausgegeben von G. Meier-Pirna. 944 Seiten mit 290 Abbildungen und 41 Tafeln (Berlin 1954, Verlag Technik). Preis: geb. DM 36,—.

Nachdem der 1. Band dieses Werkes in mancher Beziehung problematisch war (vgl. diese Zeitschr. **145**, 172, 1956) ist es interessant, den jetzt vorliegenden 2. Band damit zu vergleichen.

Auch der neue Band bringt zunächst Einzelbeiträge verschiedener Mitarbeiter über bestimmte Themen, und zwar ohne Rücksicht darauf, ob es sich um neue Erkenntnisse handelt oder nicht. Darunter sind gute, geschlossene Arbeiten z. B. über den Einfluß von Textilveredlungsprozessen auf Zellulosefasern, über Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von PeCe-Fasern sowie über die Chemie der Textilhilfsmittel, und zwar der Schlichtemittel, der Entschlichtungsmittel, der Beuch-, Mercerisier- und Bleichhilfsmittel. Daneben finden sich aber auch ausgesprochene Verlegenheitsbeiträge, z. B. über die Messung der Dielektrizitätskonstanten u. ä. Endlich enthält dieser Teil noch Aufsätze über bestimmte Farbstoffklassen und Färbeverfahren, welche ohne erkennbaren übergeordneten Plan, einfach aus irgendwelchen Zeitschriften abgedruckt worden sind. Anschließend bringt der Herausgeber einen sehr umfangreichen Abschnitt: „Neues für den Textilveredler". Er enthält zunächst zahlreiche Angaben über Farbstoffe und Verfahren, welche im wesentlichen Zirkularen der Herstellerfirmen entnommen sind, außerdem eine große tabellarische Zusammenstellung von Textilhilfsmitteln. Diese fällt dadurch auf, daß sie nur Produkte der ostdeutschen Industrie, sowie der großen westdeutschen und Schweizer Farbenfabriken behandelt; Erzeugnisse sonstiger westdeutscher Firmen und des übrigen Auslandes sind praktisch nicht berücksichtigt. Den Abschluß bilden wieder Literaturzitate, und zwar abgezählt 4901 (!), darunter Referate von Referaten, Referate von Tagungen, Messen usw. Auch hier wäre ein weniger mehr gewesen.

Zusammenfassend bleibt – bei aller Anerkennung des enormen Fleißes – festzustellen, daß der Band 2 die Mängel des Bandes 1 in verstärkter Form aufweist. Er kann daher nur mit Einschränkungen und nur dem empfohlen werden, der sich über die speziellen Probleme der Textilveredlung innerhalb der Ostzone orientieren will.

W. Kling (Düsseldorf)

Einführung in die Lebensmittelchemie. Von A. Beythien-Dresden. 4. Auflage von W. Heimann-Karlsruhe. XVI, 443 Seiten mit 2 Abbildungen. Preis: geb. DM 20,—.

Wer die drei Auflagen des Beythien kritisch durchgelesen hat, der weiß, welche Mühe es bedeutet, die „Einführung in die Lebensmittelchemie" völlig neu zu bearbeiten. Man hätte es kaum erwarten dürfen, daß die Arbeit von Beythien in dieser Zeit der raschen Entwicklung aller naturwissenschaftlichen Disziplinen nochmals so herausgestellt wird. Heimann hat es verstanden, dank seiner Erfahrungen als Lehrer und Forscher dieses Grenzgebiet chemischer Wissenschaft in eine physiologisch-chemische und technologische Richtung zu drängen und damit die Grundlagen moderner lebensmittelchemischer Denkweise in die biologische Ausrichtung einzubauen. Dazu bedient er sich des neuzeitlichen in- und ausländischen Schrifttums. Gut aufgebaut sind die Grundlagen der Ernährungslehre, bei welchen er unter dem Blickpunkt neuzeitlicher Forschungsergebnisse Fette und Fettbegleitstoffe, Kohlenhydrate, Mineral- und Spurenstoffe sowie die Vitamine behandelt. Unter Einbezug der biochemisch-technologischen Vorgänge widmet er den Fermenten ein gesondertes Kapitel. Er behandelt den Nährstoff- und Kalorienbedarf, den Nährstoffgehalt der Lebensmittel und schließlich die Verdauung der Nahrung. Diesem Abschnitt folgt die Technologie der Zubereitung und Haltbarmachung tierischer und pflanzlicher Lebensmittel. Sachlich abgewogen und ständig die angewandten Bereiche der Lebensmittelchemie berührend bringt der 2. Teil die eingehende Behandlung der Lebensmittel nach Vorkommen, Zusammensetzung, Erzeugung und Bearbeitung. Im 3. Abschnitt sind die gesetzlichen Grundlagen und die Organisation der Lebensmittelüberwachung festgehalten.

Die auf Erfahrungen aufgebauten Kenntnisse kamen Heimann hier zu Hilfe, und daher gelang ihm auch die Lösung der sich selbst gestellten Aufgabe, nämlich ein geschlossenes Werk zu schaffen, das eine wertvolle Bereicherung für den Unterricht und für das Studium der Lebensmittelchemie und -technologie darstellt. Dieses Buch darf auch in der Bücherei des praktischen Lebensmittelchemikers nicht fehlen. Will man die Spannweite dieses Arbeitsgebietes kennenlernen, dann muß man die „Einführung in die Lebensmittelchemie" von Heimann lesen. Das gut angeordnete Sachregister ist ein vorteilhafter Wegweiser hierzu.

W. Diemair (Frankfurt a. M.)

Microscopy of Ceramics and Cements, including Glass, Slags and Foundry Sands (Mikroskopie der Keramik und Zemente, einschließlich Glas, Schlakken und Formsande). Von H. Insley und v. D. Fréchette-Alfred, N. Y. XII, 286 Seiten mit 109 Abbildungen und 17 Tabellen (New York 1955, Academic Press, Inc.). Preis: geb. $ 7.50.

Während Mineralogie und Petrographie sich schon seit vielen Jahrzehnten mit großen Erfolgen bemüht haben, das mikroskopische Gefüge ihrer Objekte darzustellen und auszuwerten, die Metallographie ähnliches tut, ist die silikatische Technik nur zögernd dieser Notwendigkeit gefolgt; am frühesten hat hier die mikroskopische Erforschung der Zementklinker eingesetzt. Die Glasindustrie, angeregt durch das Bestreben, die ihr eigentümlichen Inhomogenitätserscheinungen vermeidbar zu machen, folgte dann und hat es zu beachtlichen Leistungen gebracht; jedoch zeigt die Keramik erst seit verhältnismäßig kurzer Zeit Ansätze dazu. Es ist unschwer vorauszusagen, daß sich hieraus eine „Petrographie der keramischen Stoffe" entwickeln wird, die heute erst sich abzuzeichnen beginnt, aber als Kontrollmittel und zur Erzielung hochwertiger Produkte kommen muß. In diesem Sinne ist es zu begrüßen, daß das vorliegende Buch eine, wenn auch kurze und unvollständige Zusammenfassung der mikroskopischen Arbeitstechniken für die silikatischen Produkte und Rohstoffe bringt.

Das Werk gliedert sich praktisch in 3 Teile: 1. Beschreibung der Mikroskope und der Präparationsmethoden, 2. kurzer Abriß der optischen Mineralogie, 3. Mikroskopie der silikatischen Rohstoffe und Produkte. Es behandelt diese Abschnitte in einfacher, aber instruktiver Darstellung, ohne wesentliche Theorie (die man anderswo lesen kann), also mehr nach praktischen Gesichtspunkten hin. Das Polarisationsmikroskop tritt in den Vordergrund, jedoch werden nicht alle bewährten Methoden der Mikroskopie behandelt, und leider wird auch die Elektronenmikroskopie nur kurz gestreift, der ja besonders die Erforschung der tonigen Rohstoffe zu verdanken ist. Sehr instruktiv ist die am Schluß des Buches gegebene farbige Tafel der Interferenzfarben von der 0. bis zur 4. Ordnung.

Der Hauptteil (Mikroskopie der Rohstoffe und Produkte) behandelt die Mikroskopie der SiO_2-Minerale, Feldspäte, Tonminerale, Talk und Olivin, Chromerze, Kalkstein und Dolomit, Zirkon usw. Es folgen dann die Produkte der Feinkeramik, feuerfeste (einschließlich SiC-haltiger) Materialien. Im Kapitel Glas sind Oberflächenfehler, Blasen, Schlieren (leider nur sehr kurz, obgleich gerade hier eine sehr umfangreiche Forschungstätigkeit mit modernsten Methoden vorliegt) und Steinchen behandelt. An das Kapitel Zemente (Klinker, hydratisierte Zemente verschiedener Art) schließen sich dann an: Emails, Schlacken, Formsande und Schleifmittel.

Die gezeigten Wiedergaben mikrophotographischer Aufnahmen sind treffend ausgewählt, zum größten Teil Aufnahmen der Verfasser, aber auch solche anderer Autoren. Besonders wertvoll sind die etwa 500 angeführten Literaturangaben. Aber leider beschränken sie sich in der Hauptsache auf die amerikanische Literatur, ein Vorwurf, den man heute vielen amerikanischen Autoren machen muß. Die Ausstattung des Buches (Kunstdruckpapier) ist hervorragend. Es ist allen Interessenten sehr zu empfehlen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

The Roger Adams Symposium (Das Roger Adams-Symposium). IX, 140 Seiten mit zahlreichen Abbildungen. (New York 1955, John Wiley & Sons, Inc.) Preis: geb. $ 3.75.

Zu Ehren des bekannten Organikers Roger Adams wurde in der Universität Illinois ein Symposium veranstaltet. Die dabei gehaltenen Vorträge sind in einem hervorragend ausgestatteten Bändchen gesammelt worden. Es enthält Beiträge von W. R. Brode, Sterische Effekte bei Farbstoffen (darunter photochemische cis-trans Umwandlungen und deren sterische Hinderungen); J. R. Johnson, Die Struktur des Gliotoxins, ein schwefelhaltiges Antibiotikum; S. M. McElvain, Die Struktur der Nepetal-Säure; R. L. Shriner, Chemie der Flavyliumsalze; Reaktion mit Aminen, W. M. Stanley, Einige chemische Studien an Viren.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Ilschner-Gensch, Ch. und K. E. Slevogt: **Einführung in die konduktometrische Maßanalyse.** 32 Seiten mit 20 Abbildungen und 6 Tabellen (Weilheim/Obb. 1956, Wissenschaftl.-techn. Werkstätten). Ohne Preisangabe.

Klages, G.-Mainz: **Einführung in die Mikrowellenphysik.** (Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 64) XI, 279 Seiten mit 135 Abbildungen. (Darmstadt 1956, Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff). Preis: geb. DM 31,—.

Neumann, K.-Göttingen: **Grundriß der Gefriertrocknung.** 2. Auflage. 253 Seiten mit 63 Abbildungen und 20 Tabellen (Göttingen 1956, Musterschmidt). Preis: geb. DM 24,—.

Referate

1. Geschichtliches und Biographisches

Kern, W.-Mainz, **Zur Entwicklung der makromolekularen Chemie.** (Chem.-Ztg. **80**, 335-337, 1956). (3 S.)

Wiedergabe einer Ansprache zum 75. Geburtstag von H. Staudinger, gehalten auf der Tagung der Fachgruppe Kunststoffe und Kautschuk in der GDCh am 24. 4. 1956 in Bad Nauheim.

Auf die Auswirkungen der Arbeiten Staudingers für die synthetischen makromolekularen Stoffe wird besonders eingegangen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rideal, E., **Colloids and their Behaviour** (Kolloide und ihr Verhalten). (Nature **177**, 865–867, 1956.) ($2^1/_4$ S.)

Kurzes Übersichtsreferat über die möglichen kolloiden Systeme. Keine Literaturangaben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Cuny, K. H. u. K. L. Wolf-Kirchheimbolanden, **Präzisierung der Blasendruckmethode zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten.** (Ann. Phys. **17**, 57–77, 1956.) (21 S.)

Die Blasendruckmethode basiert auf der Gauß-Laplaceschen Differentialgleichung. Der von Sugden hieraus unmittelbar gewonnene Ausdruck und die Schrödingersche Näherungsgleichung werden verglichen und die für die Verwendung der Methode zur genauen Absolutmessung notwendigen Voraussetzungen erörtert. Es wird eine Apparatur beschrieben, mit welcher man Absolutmessungen und serienmäßige Relativmessungen sehr genau durchführen kann.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Cerf, R. und G. Laville-Straßburg, **Sur l'absorption des ultra-sons par les solutions de macromolecules** (Über die Absorption von Ultraschall durch Lösungen von Makromolekülen). (J. Chim. Phys. **53**, 292, 1956.) ($2^1/_4$ S.)

Mit Hilfe des Ultraschall-Interferometers von Pierce wird die Ultraschallabsorption von Lösungen von Makromolekülen untersucht, wobei man den elektrischen Widerstand R des Quarzes mißt. Eine Methode, die besonders für hohe Frequenzen bequem anwendbar ist, wird beschrieben. Der Widerstand R ist sehr empfindlich gegen geringe Mengen von Hochpolymeren in der Flüssigkeit.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Magarvey, R. H. u. B. W. Taylor-Wolfville, Canada, **Shattering of Large Drops** (Zerplatzen großer Tropfen). (Nature **177**, 745–746, 1956.) ($^1/_2$ S.)

Es werden einige experimentelle Ergebnisse einer Untersuchung über den Mechanismus des Zerfalles großer Tropfen mitgeteilt. Auf photographischem Wege ließ sich beweisen, daß die Abweichung von der Kugelgestalt beim Fallen in der Luft mit wachsender Tropfengeschwindigkeit ansteigt. Größere Tropfen werden dabei in einem solchen Ausmaße deformiert, bevor noch die Endgeschwindigkeit erreicht ist, daß das Achsenverhältnis einen „kritischen" Wert annimmt. Dann bauscht sich das Zentrum des abgeflachten Tropfens plötzlich auf, und der Tropfen öffnet sich wie ein Schirm. Durch aerodynamische Kräfte zerbricht das Schirmdach, und der Ausgangstropfen zerfällt in eine Reihe kleinerer Tröpfchen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Physikalische Chemie

Nishijima und G. Oster-Brooklyn, N. Y., **Diffusion in Concentrated Polymer Solutions I. A. An Interferometric Micromethod for Diffusion Measurements. B. Diffusion of Sucrose in Solutions of Polyvinylpyrrolidone** (Diffusion in konzentrierten Polymerlösungen I. A. Eine interferometrische Mikromethode für Diffusionsmessungen. B. Diffusion von Rohrzucker in Lösungen von Polyvinylpyrrolidon). (J. Polymer. Sci. **19**, 337, 1956.) (10 S.)

Das wesentliche Element der Apparatur für die interferometrische Diffusionsmessung ist eine aus zwei teilweise reflektierenden Objektträgern gebildete Zelle, welche die zu untersuchende Lösung aufnimmt. Es wurden Polyvinylpyrrolidonlösungen verschiedenen Molekulargewichts untersucht; der Rohrzucker diente dazu, die lokale relative Viskosität bestimmen zu können (das Verhältnis des Diffusionskoeffizienten in Wasser zu dem in Polymerlösung). Für jedes Molekulargewicht gibt es eine kritische Konzentration, bis zu welcher die lokale relative Viskosität ungefähr 1 ist. Ihr Anwachsen oberhalb dieser Konzentration erlaubt es, Schlüsse zu ziehen über den Ordnungszustand der Moleküle. Schließlich wird im Zusammenhang damit auf die Theorie des feuchten Spinnens von Fasern eingegangen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Thomas, H. C. und C. N. Merriam jr.-New Haven, Conn., **Kinetics of Chromatography on Clays** (Kinetik der Chromatographie auf Tonen). (J. Phys. Chem. **60**, 249, 1956.) ($1^1/_2$ S.)

Da sich aus dem kinetischen Verhalten einer durch Ton diffundierenden Lösung Schlüsse über die Ionenbindung in Mineralien ziehen lassen, werden theoretische Überlegungen angestellt, die von folgenden beiden Grenzfällen ausgehen: Diffusion in der strömenden Flüssigkeit und Diffusion in der festen Substanz. Zur Überprüfung werden Untersuchungen mit einer radioaktiven Salzlösung Cs^{137} angestellt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Duclaux, J. und C. Cohn-Paris, **Recherches sur l'osmose II** (Untersuchungen über die Osmose II). (J. Chim. Phys. **53**, 278, 1956.) (6 S.)

Charakterisierung der Osmose zwischen zwei verschiedenen Flüssigkeiten durch eine Zellophan-Membran. Die Geschwindigkeit der Osmose von Säuren gegen Methyläthylketon oder sek. Butylalkohol nimmt in der Reihenfolge $HClO_4 > HNO_3 > HBr > HCl > H_2SO_4/H_3PO_4$ (die bekannte lyotrope Reihe) ab. Die Osmose gegen Mischungen von Flüssigkeiten (Doppelosmose) kann, wie am Beispiel Wasser gegen Wasser-Diacaton-Alkohol gezeigt wird, zur Trennung brauchbarer sein als die Dialyse. Weitere Untersuchungen erstrecken sich auf kolloide Lösungen (Chrom- und Eisenhydroxyd, Amidon) und auf Lösungen von Farbstoffen, deren Moleküldurchmesser unterhalb kolloider Dimensionen liegen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Emery, jr. A. H. u. H. G. Drickamer, **Thermal Diffusion in Polymer Solutions** (Thermodiffusion in Lösungen von Polymeren). (J. Chem. Phys. **23**, 2252, 1955.) (6 S.)

Auf Grund von Messungen der Thermodiffusion an Polystyrolen verschiedenen Molekulargewichts in verschiedenen Lösungsmitteln wird ein thermodynamischer Ausdruck für die Konzentrationsabhängigkeit der Thermodiffusion abgeleitet. Die Ergebnisse scheinen für das von Eyring aufgestellte Bild für die Bewegung langer Kettenmoleküle zu sprechen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Bearman, R. J. u. F. O. Koenig-Stanford, **Thermo-Osmosis of Rare Gases Through a Rubber Membrane** (Thermoosmose von Edelgasen durch eine Gummimembran). (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 691, 1956.) ($^1/_2$ S.)

Untersuchung der Thermoosmose von Kohlendioxyd und Edelgasen durch eine Gummimembran; die berechneten Durchtrittswärmen und Permeabilitäten werden mit älteren Ergebnissen verglichen und diskutiert.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Gross, B. u. R. M. Fuoss-New Haven, Conn., **Ladder Structures for Representation of Viscoelastic Systems** (Leiterstrukturen zur Darstellung von viskos-elastischen Systemen). (J. Polymer Sci. **19**, 39–50, 1956.) (12 S.)

Eine theoretische Arbeit, in welcher die Viskoelastizität nach dem Vorbild der Elektrodynamik in Leiterstrukturen dargestellt wird. Ein System von parallel geschalteten, untereinander gleichen Federn und Dämpfungskolben bildet die Grundlage für die Berechnung der Viskoelastizität. Die Autoren weisen darauf hin, daß es sich um einen Formalismus handelt, welcher eine hinreichend exakte Beschreibung der Viskoelastizität gestattet. Die entsprechenden Formeln werden entwickelt, wobei auf die Analogie zur Elektrodynamik hingewiesen wird.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Ramaiah, N. A. u. V. Sundararaman-Kanpur (Indien), **Bestimmung der Dissoziationskonstante des 4-(p-nitrophenyl-azo)-8-hydroxy-chinolin.** (Naturwiss. **43**, 179, 1956.) (3/8 S.)

Mitteilung der Absorptionsspektra im sichtbaren Bereich (Maxima bei 480 und 600 mμ) für 5 p_H-Stufen der alkoholischen Lösung.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Langhammer, G. und M. Richter-Leipzig, **Zur Frage der „Grenzviskositätszahl" in Lösungen, die verschiedenartige Makromolekeln enthalten.** (Naturwiss. **43**, 125, 1956.) (3/8 S.)

Die nach angestellten Deduktionen erwartete Änderung der Grenzviskosität einer Mischung aus zwei Polymeren in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis trifft nach Versuchen mit Polyvinyl-Pyrrolidon und -alkohol nicht zu.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Varadaiah, V. V. u. M. R. Rao-Hyderabad, Indien, **On Hart's Method of Single Point Determination of Intrinsic Viscosities** (Über Hart's Methode der Einpunkt-Bestimmung der Eigen-[= Intrinsic-]Viskositäten). (J. Polymer Sci. **19**, 379–380, 1956.) (1½ S.)

An Hand der mit einem Ostwald-Viskosimeter bei der Konzentration von 1% bestimmten Viskositätsarten wurde die Gültigkeit der Gleichungen von Sakurada und Hart für Polystyrol, Polymethylmethacrylat- und Polyvinylacetat-Systeme nachgeprüft. Dabei war festzustellen, daß die Hartsche Größe N für ein System aus Lösungsmittel und einer einzigen polymeren Substanz nur in einem geringen Intervall von η_{sp}-Werten allein eine Funktion von η_{sp} ist. 4 empirische Näherungsgleichungen werden angegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cantow, H. J.-Mainz, **Die Bestimmung thermodynamischer Daten aus der Temperaturabhängigkeit der Lichtzerstreuung hochmolekularer Stoffe in Lösung.** (Z. phys. Chem., N.F. **7**, 58–79, 1956.) (22 S.)

Beschreibung der Berechnung des chemischen Potentiales des Lösungsmittels aus der Streuintensität, sowie der differentiellen Verdampfungsenthalpie und -entropie aus der Temperaturabhängigkeit des Streulichtes. Es wird gezeigt, daß die Berechnung dieser Größen auch bei Verwendung polychromatischen Lichtes möglich ist. Die Temperaturabhängigkeit der Lichtstreuung wurde an den Lösungssystemen Polystyrol-Methyläthylketon und Polystyrol-Cyclohexan, in Cyclohexan-Lösung auch die Streuung vor dem Eintreten der Phasentrennung untersucht. Im Falle der Lösungen von Polystyrol in Methyläthylketon liegt eine reguläre, bei Polystyrol in Cyclohexan bei 35° eine pseudo-ideale Lösung vor.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kawai, T.-Tokio, **The Third Virial Coefficient in Polymer Solutions** (Der 3. Virial-Koeffizient in Lösungen von Polymeren). (Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 679–685, 1955.) (6 S.)

Die Abhängigkeit des Flory-Parameters von der Konzentration der Polymeren wird behandelt, wodurch wenigstens qualitativ die Ursache des Widerspruches zwischen den berechneten und gemessenen Werten für den Quotienten A_2M/A_3M (A_2, A_3 = Virialkoeffizienten, M = Molekulargewicht der polymeren Substanz) ihre Erklärung findet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Yphantis, D. A. u. D. F. Waugh-Cambridge, Mass., **Ultracentrifugal Characterization by Direct Measurement of Activity I. Theoretical** (Charakterisierung in der Ultrazentrifuge durch direkte Messung der Aktivität. I. Theoretisches). (J. Phys. Chem. **60**, 623–629, 1956.) (7 S.)

Die Sedimentation oder die Koeffizienten für Sedimentation und Diffusion lassen sich ermitteln aus Q, dem Verhältnis der ursprünglichen zur Konzentration zentripetal zu einer ausgewählten Trennungsebene in der Zelle. Es werden die Gleichungen für den Sedimentationskoeffizienten für die Fälle abgeleitet, in denen die Diffusion berücksichtigt werden muß oder man sie vernachlässigen kann. Die Einflüsse von Sedimentation und Diffusion während der Bremsung, sowie der Dispersität werden ebenfalls untersucht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Yphantis, D. A. u. D. F. Waugh-Cambridge, Mass., **Ultracentrifugal Characterization by Direct Measurement of Activity. II. Experimental** (Charakterisierung in der Ultrazentrifuge durch direkte Messung der Aktivität. II. Experimentelles). (J. Phys. Chem. **60**, 630–635, 1956.) (6 S.)

Konstruktion und Arbeitsweise einer neuartigen Trennungszelle werden beschrieben und die in einigen Testversuchen ermittelten Werte für die Sedimentationskonstanten von Rinderserumalbumin, Vitamin B_{12} und ein synthetisches Pentapeptid angegeben. Mit Vergleichswerten stimmen diese gut überein. Die Zelle fand bereits erfolgreiche Anwendung für die Untersuchung ungereinigter Systeme biologischen Ursprunges.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Scheludko, A.-Sofia, **A Possibility for the Determination of Molecular Weights of Colloidal Particles by Ultracentrifugation in an Electric Field** (Eine Möglichkeit zur Molekulargewichtsbestimmung kolloider Teilchen durch Ultrazentrifugierung in einem elektrischen Feld). (J. Colloid Sci. **11**, 167, 1956.) (4 S.)

Das Verhalten von Lösungen kolloider Teilchen oder Makromolekülen bei gleichzeitiger Anwendung des Zentrifugal- und eines elektrischen Bremsfeldes wird theoretisch untersucht und eingehend diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Voorn, M. J.-Utrecht, **Complex Coacervation. I. General Theoretical Considerations** (Komplex-Koazervation. I. Allgemeine theoretische Betrachtungen). (Recueil **75**, 317, 1956.) (14 S.)

Einige Wesenszüge der Komplex-Koazervation werden kurz diskutiert. Ein allgemeines Phasendiagramm wird angegeben, das den Elektrolyteinfluß auf die Zusammensetzung des Zweiphasensystems bei konstanter Ladungsdichte und Mischungsverhältnis der zwei Polyelektrolyte zeigt. Die Anwendbarkeit der Phasenregel wird diskutiert. Für die Berechnung der Komplex-Koazervation wird ein Modell vorgelegt, das auf der Wechselwirkung von entgegengesetzt geladenen Polyionen beruht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Winger, A. G., R. Ferguson u. R. Kunin-Philadelphia, Penn., **The Electroosmotic Transport of Water Across Permselective Membranes** (Der elektroosmotische Wassertransport durch permselektive Membranen). (J. Phys. Chem. **60**, 556 bis 558, 1956.) (3 S.)

Der elektroosmotische Wassertransport durch Amberplex-Ionenaustauschermembranen wurde als Funktion der inneren und äußeren Elektrolytkonzentration, der Stromdichte und der Natur des Elektrolyten bestimmt. Die Anzahl der im Durchschnitt pro Ion transportierten Wassermoleküle wurde für jeden einzelnen Ionentyp berechnet und in Beziehung gesetzt zu den Ionenpotentialen der nichthydratisierten Ionen und den Verhältnissen für die Ionenbeweglichkeit innerhalb der Membran, wie sie potentiometrisch bestimmt wurden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kratky, O. u. G. Porod-Graz, **Einfache Betrachtungen über interpartikuläre Interferenzeffekte bei der Röntgenwinkelstreuung.** (Z. phys. Chem., **N.F. 7**, 236–241, 1956.) (5 ½ S.)

Bei der Interpretation der Röntgenkleinwinkelstreuung kolloider Systeme sind dann interpartikuläre Interferenzeffekte zu berücksichtigen, wenn die Abstände der Einzelteilchen voneinander nicht mehr groß im Vergleich zu ihren Längendimensionen sind. Für homodisperse und solche polydispersen Systeme, bei denen die Polydispersität in ihrer Wirkung auf den Gesamteffekt nur gering ist, wird von den Autoren die Abhängigkeit dieser Interferenzeffekte von der Teilchengestalt (kugelförmig oder langgestreckt) theoretisch behandelt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Sakakiraba, S. u. H. Tani-Osaka, **Synthesis of Polycysteine** (Synthese von Polycystein). (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 85, 1956.) (2 ¾ S.)

Es wird über diese Synthese von Polycystein über das S-Thiophenyl-1-Cystein, das aus Benzolsulfanilchlorid und 1-Cysteinhydrochlorid in absolutem Alkohol dargestellt wurde, beschrieben. Die Polymerisation erfolgte nach der N-Carboxy-Anhydrid-Methode. Nach dem Infrarotspektrum ist das Produkt durch Diketopiperazin verunreinigt, kann jedoch durch Behandlung mit Thioglykolsäure und Methanol gereinigt werden.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Bello, J.-Pasadena, **o-Methylisouroniumsulfate, a Convenient New Guanidinating Reagent** (o-Methylisouronsulfat, ein neues Reagens zur Guanidinisierung). (Biochim. et Biophys. Acta **18**, 448, 1955.) (½ S.)

Die Umlagerung der Aminogruppe zur Guanidinogruppe geschieht sehr gut mit o-Methylisouronsulfat. Da bis jetzt die Synthese dieser Substanz sehr zeitraubend war, wurde eine neue, schnelle Synthese von o-Methylisouronsulfat aus Cyanamid, Methanol und Schwefelsäure entwickelt. Details der Synthese vgl. im Original.

W. Stamm (Basel)

e) Mineralogie und Kristallographie

Devore, G. W.-Chicago, **Crystal Growth and the Distribution of Elements.** (J. Geol. **63**, 471–494, 1955.) (24 S.)

Die Verteilungen der verschiedenen Elemente bei der fraktionierten Kristallisation polymerer silikatischer Schmelzflüsse in der Natur auf die verschiedenen silikatischen Mineralphasen wie auch im zeitlichen Ablauf innerhalb einer und derselben Phase werden durch vergleichende Betrachtungen der relativen Bindungsstärken der verschieden stark polarisierenden Kationen zu den polarisierbaren Anionen des Anionenteilgerüsts zu deuten versucht. Als empirisches Maß der polarisierenden Kraft der *Kt* wird dabei das Ionisationspotential verwendet. Die paragenetische Verknüpfung von Mineralpaaren wird auf Hauptkomponenten, z. B. Mg und Fe, Na und K, wie im besonderen auf die dadurch in die Silikatstrukturen eingehenden selteneren Elemente auf der Basis zahlreicher Analysen abgetastet. So zeigt z. B. bei dem Vergleich für Mg und Fe der Gang des Fraktionierungsgrades aus $\frac{Mg/Mg + Fe\ (Phase\ 1)}{Mg/Mg + Fe\ (Phase\ 2)}$ einen symbaten Gang zur Differenz der Polarisierbarkeit der O^{-2} durch sie in den betr. Kristallstrukturen, die gleiche Ordnung wie früher schon bei Ramberg (1952) die der abnehmenden Kontrapolarisation mit zunehmender Polymerisation im SiO_4-Tetraedergerüst. Naturgemäß besteht ein Zusammenhang mit der Koordinationszahl der *Kt* in den Strukturen. Verwirrende Komplikationen bringt das wechselnde Eintreten von Al für Si in 4-Koordination. Für die selteneren Elemente wird eine Gruppencharakteristik herausgearbeitet, die sich noch bewähren muß. Für die Ableitung solcher allgemeiner Gesetzmäßigkeiten, die über die grundlegenden Erkenntnisse von V. M. Goldschmidt hinaus vorstoßen wollen, scheint offensichtlich das bisher vorliegende statistische Material immer noch durchaus unzureichend zu sein. – Die erkannten Verteilungen werden dann wachstumsgenetisch zu deuten versucht. Die zugrundegelegten Differenzen in den einzelnen, durch Polarisationswirkungen veränderlichen Bindungsenergien bestimmen das konkurrierende Verhalten an der wachsenden Kristalloberfläche. Polymerisation setzt dabei die kinetische Energie der Anionen auf das Niveau einer schwächeren *Kt*-Bindung herab, wobei freilich (vgl. oben) die Polymerisation selbst einen schwächenden Einfluß auf die Bindung hat. Das entstandene „mechanische" Modell des Verf. erscheint so nur im ersten Augenblick neuartiger, als es wirklich ist. Diese Gedanken verknüpfen sich mit Überlegungen über Vorordnungen der Polymerisation in der Schmelze und führen Verf., was hier in den interessanten Einzelheiten nicht näher ausgeführt werden kann, zur Vorstellung gewisser höherer „Wachstumseinheiten" (nuclei), die für die Kettensilikate der Pyroxene und die Bändersilikate der Amphibole, in

Beziehung zu den unterschiedlichen makroskopischen Kristalldimensionen gesetzt, grob qualitativ in Kettenlängen errechnet werden.

H. Seifert (Münster i. W.)

Gaudin, A. M., P. L. de Bruyn u. O. Mellgren, **Adsorption of Ethyl Xanthate on Pyrite.** (Mining Eng. **8**, 65–70; 1956.)

Das Problem des Flotationsmechanismus und dessen mutmaßlicher Zusammenhänge mit Oberflächenadsorptionsschichten wurde für das Paar Pyrit-K-Äthylxanthat erneut durch umfangreichere Reihenuntersuchungen angegangen, wobei das Xanthat als radioaktiver Indikator (Markierung durch S^{35}) verwendet wurde. Der Pyrit (von Park City, Utah), in 3 Sorten einer Korngröße der 200/400 Maschenfraktion, wurde besonders sorgfältiger Reinigung unterworfen und mittels BET-Methode die spezifische Oberfläche ermittelt; bei den zwei aus feinerkristallinem Material hergestellten wurde mittels radiomarkiertem Cl′ festgestellt, daß eine merkliche Adsorption des Chlorids auf gut gewaschenem Pyrit nicht zu befürchten ist. Das Xanthat wurde wie üblich gereinigt und durch besondere Technik möglichst vor Zersetzung bewahrt, im übrigen alle 2 Monate neu gereinigt.

Wegen der Radiomarkierung wurde der Schwefel des Xanthats zur Bestimmung der Adsorptionsdichte durch Alkalibromid zu Sulfat oxydiert und als $BaSO_4$ gefällt (Gaudin 1952). Durch besondere Radioaktivitätsmessungen wurde der Nachweis vollständiger Oxydation des adsorbierten Xanthats und Entfernung von der Oberfläche und der Reproduzierbarkeit des Verfahrens ($< \pm 2\%$) erbracht. Zersetzung von Xanthat bei niederem p_H ist bekannt; daher wurde der Einfluß dieses Verhaltens durch Spezialversuche radioaktiv überprüft. Sauerstoff scheint danach daran nicht wesentlich beteiligt. In besonderen Versuchsreihen wurde festgestellt, daß Anwesenheit von Sauerstoff im Medium eine beträchtliche Rolle zu spielen scheint, ohne daß das zunächst weiter verfolgt ist. Die Reversibilität des Adsorptionsgleichgewichts ist wegen der experimentellen Schwierigkeiten nicht in allen Fällen gesichert. Die Adsorptionsdichte (Γ) des K-Äthylxanthats, bestimmt bei $t \sim 20$–$27°$ C und $p_H \sim 6$–7 (kleinere Schwankungen sind hier ohne Einfluß), ergibt einen gut linearen Gang mit der Konzentration in der Lösung, bis bei $c = 1{,}2 \times 10^{-4}$ mol/l die konstante Endkonzentration von $6{,}8 \times 10^{-10}$ mol/cm² erreicht ist, die, umgerechnet, eine gute Übereinstimmung mit einem aus dem mittleren Raumbedarf der Molekel von 25 Å² (nach früheren Arbeiten des Verf.) errechneten monomolekularen Film zu zeigen scheint. Für zwei Proben (anderer Vorbehandlung) geht eine niedrigere, ebenfalls lineare, doch ohne konstanten Endwert verlaufende Kurve vielleicht auf konkurrierend adsorbierte S-Ionen zurück.

Zwischen $p_H \sim 6$–8 erweist sich der Einfluß des p_H auf die Adsorptionsdichte als recht gering, wird aber oberhalb zunehmend bemerkbar in Richtung auf eine starke Abnahme von Γ. Für eine Konzentration von $6{,}24 \times 10^{-6}$ mol/l (~ 1 mg/l) geht die Bedeckung von 50 auf etwa 4% zurück, entsprechend für $6{,}24 \times 10^{-5}$ (~ 10 mg/l) und $6{,}24 \times 10^{-4}$ (~ 100 mg/l) von 80 auf 6 bzw. 100 auf 12%. Der log Γ geht mit dem p_H linear für $p_H > 9$. – Einen ganz analogen Einfluß haben nach anderen Versuchsreihen anwesende $[HS]^-$ und S^{-2}-Ionen. Auch hier geht log Γ linear mit p_{HS} und p_S. – Einige Versuche über den Einfluß des $(CN)^-$-Ions bei konstanter $c = 6{,}24 \times 10^{-5}$ mol/l (aber durchaus wechselndem p_H!), wiewohl nicht sauber getrennt studierbar vom p_{OH}, zeigen doch, daß dessen Anwesenheit mit der Konzentration steigend die Adsorption des Xanthats von Pyrit herabsetzt.

Das Gesamtergebnis hilft den Adsorptionsmechanismus klären. Man erkennt eine konkurrierende Adsorption von Xanthat-Ionen und Hydroxylionen, was graphisch gut heraustritt, wenn man (Fig. 5 im Original) die Γ darstellt als Funktion von $\log \frac{[X^-]}{[OH^-]}$: Bei niederen Verhältnissen $\frac{[X^-]}{[OH^-]}$ hängt Γ eindeutig ab von diesem Verhältnis und nicht von der speziellen Xanthatkonzentration, aber nicht bei hohen Werten. Das ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer!

Nicht ganz so sicher läßt sich das schon für $\frac{[X^-]}{[HS^-]}$ behaupten. Ein stöchiometrischer Ionenaustausch an der Pyritoberfläche scheint ebensowenig zu gelten wie die Annahme, daß etwa die Aktivitäten der Ionen an der Oberfläche und in der Lösung sich verhalten wie die bezüglichen Konzentrationen (Schuhmann-Prakash 1950). Der Konkurrenzmechanismus im einzelnen ist also noch undurchsichtig.

H. Seifert (Münster i. W.)

Günther, F. u. F. Erdmann-Jesnitzer-Freiberg, **Zur Plastizität benetzter Sylvin- und Steinsalz-Kristalle.** (Z. Elektrochem. **60**, 85, 1956.) (8½ S.)

In neuen Druck- und Biegeversuchen an Sylvin- und Steinsalzspaltungsplatten wird die bekannte plastizitätserhöhende Wirkung von Wasser bestätigt. Eine Salzlösung wirkt erst dann, wenn ihr Salzgehalt kleiner als 10% ist; mit steigender Verdünnung nähert man sich dem Verhalten reinen Wassers. Längere Benetzung vor Versuchsbeginn wirkt plastizitätserhöhend. Der zeitliche Verlauf des Biegeversuchs zeigt eine gewisse Inkubationszeit. Steinsalz läßt sich stärker biegen als Sylvin. – In entsprechender Weise nimmt unter Benetzung die Vickershärte ab. Der Härteabfall als Zeitfunktion der Benetzung soll parabolisch verlaufen. – Die Deutung der experimentellen Befunde erfolgt ähnlich wie bisher, doch darüber hinaus durch die Glättung der Kristalloberflächen durch den Lösevorgang, die Entfestigung nach Ablösung störstellenbehafteter Bereiche, zusätzlich durch Anlagerung von Wasserdipolen an den äußeren und inneren Grenzflächen (Mosaikblockgrenzen), die eine Neutralisation bzw. Beeinflussung der elektrischen Kraftfelder bewirken soll. Überlegungen über den Gleitvorgang als Wanderung von Versetzungen in den so veränderten Kristallen lassen Verf. einen Zusammenhang zwischen dem in den Druckversuchen ausgeübten Druck und der Gleitschrittzahl bei bewässerten und unbewässerten Kristallen mit $\delta = 1{,}88 \times 10^{-17} \cdot Z^{2,8}$ formulieren. Die Diskrepanz zwischen der von Joffé festgestellten Zunahme der Zerreißfestigkeit und dem Abfall der Vickershärte in den vorliegenden Versuchen wird durch eine Zusatzhypothese zu überbrücken versucht.

H. Seifert (Münster i. W.)

f) Biologie und Medizin

Darlington, C. D.-Oxford, **The Chromosome as a Physico-Chemical Entity** (Das Chromosom als physikalisch-chemische Einheit). (Nature **176**, 1139 bis 1144, 1955.) (6 S.)

Nachdem im vorigen Jahrhundert zum erstenmal die Mitose beschrieben wurde, kam man bald zur Erkenntnis, daß das Verhalten der Chromosome 2 Aspekte aufwies: einen physikalisch-chemischen und einen biologischen. – Die Chromosome bestehen aus einer Kombination von Deoxyribonucleinsäuren (DNA) und Protein, die gemeinsam an der Fortpflanzung beteiligt sind. In den Viren und Cytoplasmapartikel besteht die Kombination: Ribonucleinsäure (RNA)-Protein. Für beide Kombinationen gilt, daß die Peptid- und Nucleotidkette genau „aufeinander" passen, so daß man einen „Schablonenmechanismus" bei der Fortpflanzung in Betracht ziehen kann. Die Proteinkomponente besteht bei vielen Tieren aus Histon; bei Fischen aus Protamin. Die DNA-Komponente scheint dagegen überall eine ziemlich konstante Zusammensetzung zu haben. Nach neueren Anschauungen soll DNA in Form einer doppelten, spiralförmigen Kette vorliegen, von der jede Seite als „Schablone" wirksam sein soll. – Gleichzeitig mit dem physiologischen Mitosecyclus läuft ein mechanischer „Spiralisations-Cyclus" ab. Entstehung und Bedeutung dieser Spirale wird eingehend diskutiert. – Man darf heute annehmen, daß das Chromosom nicht die letzte Einheit ist, sondern daß es sich aus mehreren Fibern zusammensetzt. Diese Erkenntnis wird hinsichtlich der Zellteilung erläutert. – Die „Meiose", ein Zellteilungsmechanismus, bei dem die Aufspaltung der Chromosome erst nach dem Beginn der Mitose eintritt, wird beschrieben. – Zum Schluß wird auf das Wechselspiel zwischen Kern und Cytoplasma eingegangen.

W. Stamm (Basel)

Hampton, J. W. F.-Johannesburg, **The Dissociation of Poliomyelitis Virus** (Die Dissoziation des Poliomyelitisvirus). (Bioch. et Biophys. Acta **18**, 446–447, 1955.) (1½ S.)

Es konnte gezeigt werden, daß Poliomyelitis-Viren (Typ II) in Teilchen von 15 mμ Durchmesser dissoziieren können.

W. Stamm (Basel)

Lang, K. und C. Keller-Mainz, **Die Einwirkung des Cyclophorasesystems auf die schwefelhaltigen Aminosäuren.** (Biochem. Z. **327**, 202–208, 1955.) (6¼ S.)

Über die Einwirkung des Cyclophorasesystems auf Substrate des Intermediärstoffwechsels ist viel bekannt. Nur über ihre Wirkung auf S-haltige Aminosäuren weiß man bis jetzt sehr wenig. Zu diesem Problem liefert die vorliegende Arbeit einen Beitrag. Das Ergebnis ist folgendes: das aus Rattenleber bzw. Rattenniere dargestellte Cyclophorasesystem bildet durch oxydative Desaminierung aus D,L-Methionin die α-Keto-γ-thiomethylbuttersäure und aus D,L-Methoxinin die α-Keto-γ-oxymethylbuttersäure; durch Oxydation aus L-Cystein das L-Cystin und aus D,L-Homocystein das D,L-Homocystin. D,L-Cystathion wird durch Thionase gespalten und die Spaltprodukte entweder oxydativ desaminiert oder zu Disulfiden oxydiert. Das Cyclophorasesystem ist nicht imstande, die S-haltigen Aminosäuren der biologischen Endoxydation zuzuführen.

Nach Ansicht der Verfasser kann nun das Cyclophorasesystem nur solche Aminosäuren total oxydieren, deren Kohlenstoffskelett irgendwo in den Citronensäurecyclus eingeführt werden kann. Für alle anderen Aminosäuren, insbesondere die S-haltigen, sollen die Enzymsysteme des Cytoplasmas in Frage kommen.

W. Stamm (Basel)

Bettelheim, F. R.-Cambridge, Engl., **The Clotting of Fibrinogen. II. Fractionation of Peptide Material Liberated** (II. Fraktionierung des freigesetzten Peptidmaterials). (Biochim. Biophys. Acta **19**, 121–130, 1956.) (10 S.)

Es wird gezeigt, daß das „Nicht-Proteinhaltige" Material, welches aus dem Fibrinogen durch Thrombin freigesetzt wird, mindestens zwei verschiedene Peptide enthält, die durch Papierelektrophorese und Säulenchromatographie aufgetrennt werden können. Peptid A enthält die beim Gerinnen von Fibrinogen abgespaltene N-terminale Glutaminsäure. Peptid B besitzt keine nachweisbaren N-terminalen Reste. Die N-terminale Glutaminsäure in Peptid A zeigt eine Tendenz zu verschwinden, während gleichzeitig eine neue elektrophoretische Komponente erscheint, in welcher keine N-terminalen Reste nachweisbar sind. Der Mechanismus dieser Umlagerung ist noch völlig unklar.

Die Peptide sind farblos und hygroskopisch. Sie dialysieren durch Cellophan und werden nicht durch 10%ige Trichloressigsäure ausgefällt. Sie geben keinen Anhaltspunkt dafür, denaturieren zu können. Zur Aminosäurezusammensetzung vgl. die Originalarbeit. Es konnten weder S-haltige Aminosäuren noch Tryptophan, noch Kohlehydrate gefunden werden. Das Minimalmolekulargewicht wird mit 3000 angegeben. Der isoelektrische Punkt liegt bei p_H 3,0–3,1. Beide Peptide verdoppeln die Gerinnungszeit für menschliches Citrat-Serum nach Calciumzusatz bei einer Endkonzentration von 0,5%. Während der Gerinnung wird Peptid B viel langsamer freigesetzt als Peptid A.

W. Stamm (Basel)

Cheftel, R. I., J. Moretti und J. Polonovski-Paris, **Repartition des acides gras polyethylenique du serum humain selon diverse modes de fractionnement** (Trennung von polyäthylenigen Fettsäuren des menschlichen Serums auf Grund verschiedener Fraktionierungsmethoden). (Bull. Soc. Chim. Biol. **37**, 1327, 1955.) (9½ S.)

Die in den drei Gruppen von Lipiden (Glyzeride, Steride und Phosphatide) enthaltenen Fettsäuren wurden durch drei Methoden getrennt: Fällung mit Aceton, Extraktion mit Petroläther und Behandlung mit einer Reihe von organischen Lösungsmitteln.

Die neutralen, nicht phosphorhaltigen Lipide sind reicher an polyäthylenigen Fettsäuren als die Phospholipide. Das Ergebnis der Fraktionierung ist von der angewandten Methode abhängig.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Schmitt, F. O.-Cambridge, Mass., **Chromosomes, Genes and Macromolecular Systems** (Chromosomen, Gene und makromolekulare Systeme). (Nature **177**, 503–505, 1956.) (2¼ S.)

Sammelreferat über die heutigen Vorstellungen über den Aufbau der Chromosomen und Gene unter Zugrundelegung der gegenwärtigen Kenntnisse von den makromolekularen Systemen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Meves, H. und H. Netter-Kiel, **Zur Frage der Durchlässigkeit der Nervenmembranen für Wasserstoffionen.** (Naturwiss. **43**, 110, 1956.) (½ S.)

Aus dem von A. Arvanitaki und N. Chalazonitis (C. r. Soc. Biol. Paris **148**, 952, 1954) beobachteten Ausbleiben einer Farbänderung des Bromkresolpurpur im Axoplasma von Tintenfischen darf nach den hier angestellten Berechnungen nicht auf eine Undurchlässigkeit der Membranen geschlossen werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schmidt, O. Th. und W. Schönleben-Heidelberg, **Zur Kenntnis des Farbstoffs der Roten Rübe.** (Naturwiss. **43**, 159, 1956.) (¼ S.)

Nach dem Verhalten gegen Ionenaustauscher und in der Papierelektrophorese ist das Betanin im stark sauren Bereich als Kation (violett), bei p_H 2 als Zwitterion, bei höheren p_H-Werten als Anion (rot) vorhanden; es dürfte durch zwei CO_2H-Gruppen von andern Anthocyanen abweichen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Krishnamurthy, V. N.-Bangalore (Indien), **Papierelektrophorese-Studien an Windpocken.** (Naturwiss. **43**, 160, 1956.) (⅝ S.)

Die Technik nach Grassmann und Hannig (ebend. **37**, 496, 1950) zeigt die relative Albuminabnahme und Zunahme von β- und besonders α_2-Globulin bei normalem α_1-Globulinanteil.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Stosch, H. A. v.-Marburg, **Abgeschlossene Hohlraumsysteme mit semipermeablen Wänden als Strukturelemente von Diatomeenschalen.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **69**, 99, 1956.) (9½ S.)

Neben den bisher nach außen geöffnet gefundenen Kammersystemen der Kieselalgen treten die hier bei Meeresformen vorkommenden geschlossenen Hohlräume, deren Wände elektronenmikroskopisch homogen sind und deren optisches Verhalten erst jetzt gedeutet werden kann. Die Waben der Schalen zeigen eine durch ihre Poren bestimmte Semipermeabilität für wäßrige Systeme. Außer Wasser werden NH_3 und wohl eines der Gase der atmosphärischen Luft, nicht aber Salze oder kleine organische Molekeln aufgenommen. Die besondere Durchlässigkeit ermöglicht die Füllung mit Luft und ruft so die Strukturfarben hervor.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kisch, Br.-New York, **Elektronenmikroskopische Untersuchungen am Herzen.** (Z. wiss. Mikrosk. **62**, 510, 1956.) (10½ S.)

Die 12–20μ dicke Faser besteht aus Hunderten kontraktiler Fibrillen, die wieder aus verschieden dicken und unter günstigen Bedingungen deutlich segmentierten Protofibrillen (Rhythmik 270 bis 350 Å) aufgebaut sind. Zwischen ihnen kommen Spaltungen vor, aber keine syncytiale Verschmelzung. Sie sind miteinander durch ein System von *Z*-Bändern wie Kette und Schuß verknüpft (von den elektronenmikroskopischen *Z*-Zonen verschieden). Als dritte Struktur kommt das Sarkolemm vor. Ferner liegen in Herz- und andern stark tätigen Muskeln in großer Zahl und wechselnder Form die Sarkosomen zwischen den Fibrillen. Sie dürften fermentphysiologische Bedeutung haben (ob sie Autoduplikation zeigen?). Als sehr unklare Struktur kommen gelegentlich in der Gegend der *Z*-Bänder verzweigte Fibrillen ohne Rhythmik von 300–500 Å Dicke vor. Im Vergleich mit dem Skelettmuskel finden sich neben *Z*-Bändern die Linien *M* und *N* und das Band *H*, beim Herzen auch ein Streifen *PZ* zu beiden Seiten von *Z*, deren physiologische Bedeutung unbekannt ist. Protofibrillen und manche Sarkosome werden mit Lehmanns flüssigen Kristallen verglichen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Börner, H.-Hohenheim, **Der papierchromatographische Nachweis von Ferulasäure in wäßrigen Extrakten von Getreidestroh und Getreiderückständen.** (Naturwiss. **43**, 129, 1956.) (½ S.)

In Fortsetzung seiner Versuche (ebend. **42**, 583, 1955) ist von Verfasser in Kaltwasserextrakten von Stroh bzw. Stoppeln durch Gebrauch verschiedener Lösungsmittel die Ferulasäure des eingekochten und getrockneten Milchsaftes der Asa foetida nachgewiesen worden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wichtl, M.-Wien, **Zum Vorkommen des Gitaloxins in Folium Digitalis purpureae.** (Naturwiss. **43**, 158, 1956.) (⅝ S.)

Papierchromatographischer Nachweis des genannten Gitoxigeninderivats und Tabellierung der R_f-Werte verschiedener Glykoside des Materials.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Herrmann, K.-Halle, **Über die Quercetinglykoside der Zwiebel (Allium cepa L.).** (Naturwiss. **43**, 158, 1956.) (⅜ S.)

Trennung dreier Glykoside in den gefärbten äußeren Zwiebelschalen mit Angabe der R_f-Werte, von denen einer mit dem des Tetramethylspiraeosid übereinstimmt (auch gleiche Farbreaktion), ein anderer mit aus Rutin dargestelltem Tetramethylquercetin zusammenfällt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schreier, K. und Kl. Gaedtke-Heidelberg, **Über die papierchromatographische Bestimmung von Serotonin und andern Indolkörpern.** (Naturwiss. **43**, 130, 1956.) (½ S.)

Im absteigenden Verfahren wird mit Mischung aus 10% methanolischem Xanthydrol und Eisessig 1 : 1 besprüht und nach Trocknen der Streifen in HCl-Dampf gebracht; der Serotoninfleck wird tief dunkelblau, während beim Ablauf der Farbreaktion in vitro ein Grüngemisch entsteht.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Loftfield, R. B. u. A. Harris-Boston, Mass., **Participation of Free Amino Acids in Protein Synthesis** (Beteiligung freier Aminosäuren an der Protein-Synthese). (J. Biol. Chem. **219**, 151-159, 1956.) (8½ S.)

Durch Verwendung von C^{14}-markierten Aminosäuren ließ sich zeigen, daß Ferritin und einige andere Proteine nur aus freien Aminosäuren synthetisiert werden und nicht direkt aus anderen Proteinen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kassell, B. u. M. Laskowski-Milwaukee, Wisc., **The Comparative Resistance to Pepsin of Six Naturally Occuring Trypsin Inhibitors** (Vergleich der Widerstandsfähigkeit von sechs in der Natur vorkommenden Trypsin-Inhibitoren gegen Pepsin). (J. Biol. Chem. **219**, 203-210, 1956.) (7¼ S.)

Zwischen den natürlich vorkommenden Trypsin-Inhibitoren bestehen beträchtliche Unterschiede hinsichtlich ihrer Widerstandsfähigkeit

gegen Pepsin. Untersucht wurden: Blutplasma-Inhibitor, Kazals Inhibitor aus der Pankreas, Ovomucoid, Sojabohnen-Inhibitor, Rinder-Kolostrum-Inhibitor und der Inhibitor von Kunitz u. Northrop aus der Pankreas.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fraenkel-Conrat, H.-Berkeley, **The Role of the Nucleic Acid in the Reconstitution of Active Tobacco Mosaic Virus** (Die Rolle der Nukleinsäure bei der Wiederherstellung von aktivem Tabakmosaik-Virus). (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 882, 1956.) (½ S.)

Es wird über Regenerierungsexperimente berichtet, die mit Mischungen aus Protein- und Nukleinsäurefraktionen durchgeführt wurden, die von verschiedenen TMV-Stämmen isoliert waren. In 5 von 6 Fällen gelang es, durch die Mischung auf Tabakpflanzen die Krankheitssymptome zu erzeugen, die für diejenigen Stämme charakteristisch sind, denen die Nukleinsäure (nicht das Protein) entnommen war. Bei der Kombination von Protein des gewöhnlichen TMV mit Nukleinsäure aus einer Virusart, deren Proteinkomponente sich von der ersteren wesentlich in der Aminosäurenzusammensetzung unterschied, verhielt sich der Zwitter immunologisch wie der gewöhnliche TMV, während auf Pflanzen die für den Nukleinsäurestamm charakteristischen Symptome auftraten. Demnach muß in vitro die Produktion der aktiven Teilchen aus den 2 Komponenten erfolgen. Die in vivo entstandenen Multiplikate enthielten jedoch das gleiche Protein, wie der Herkunftsstamm der Nukleinsäure. Demnach bildet also die RNS das genetische Steuerungsorgan selbst für das Protein aus dem Stamm des gewöhnlichen TMV.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gierer, A. u. G. Schramm-Tübingen, **Infectivity of Ribonucleic Acid from Tobacco Mosaic Virus** (Infektivität der Ribonukleinsäure aus Tabakmosaik-Virus). (Nature **177**, 702–703, 1956.) (1 S.)

Bekanntlich spielt nur die Nukleinsäuren-Komponente eine Rolle bei der intrazellularen Virus-Multiplikation. Experimente mit TMV zeigten, daß eine chemische Änderung des Proteins möglich ist, ohne daß Aktivität oder genetische Eigenschaften wechseln, – ja, die Proteinhülle läßt sich sogar vollständig entfernen, ohne daß die Aktivität des Virus dabei verlorengeht. Es wird nun über Experimente berichtet, die die Erhaltung der infektiven Fähigkeiten des Virus allein durch die RNA – also nach völliger Entfernung des Proteins – demonstrieren. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Snell, R. S. u. T. Nicol, **Effect of Cortisone on the Serum Gamma Globulin** (Einfluß von Cortison auf das Gamma-Globulin des Serums). (Nature **177**, 578, 1956.) (½ S.)

Tierversuche zeigen, daß die Antikörperbildung während und nach der aktiven Immunisierung durch Cortison inhibiert wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Le Clerc, **Action of Ribonuclease on the Multiplication of the Influenza Virus** (Einfluß der Ribonuklease auf die Multiplikation des Influenza-Virus). (Nature **177**, 578–579, 1956.) (1 S.)

1. Bei Gegenwart von Ribonuklease im Kulturmedium wird die Synthese von Influenzavirus vollständig inhibiert.

2. Wird Ribonuklease zu verschiedenen Zeitpunkten dem Kulturmedium zugesetzt, so ist die Inhibitorwirkung nur während der ersten beiden Stunden nach der Infektion zu beobachten.

Eine Hypothese zur Deutung dieser Beobachtungen wird dargelegt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Matheka, H. D. und O. Armbruster-Tübingen, **Die Anwendung von Ionenaustauschern zur Viruspräparation. 1. Mitt.: Der Einfluß der Austauschereigenschaften auf die Adsorption von Influenza-Virus.** (Z. Naturforschg. **11b**, 187–193, 1956.) (6 S.)

Beschreibung der Anwendung von Ionenaustauschern zur Reinigung von Virussuspensionen bei Verwendung von Influenza-Virus zur Austestung. Beim Vergleich von Austauschern verschiedener Basizität zeigen stark basische Anionenaustauscher im p_H-Bereich 6,0–7,0 die günstigsten Eigenschaften. Der Vernetzungsgrad hat nur geringen Einfluß auf die Virusadsorption.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Matheka, H. D. und O. Armbruster-Tübingen, **Die Anwendung von Ionenaustauschern zur Viruspräparation. 2. Mitt.: Fraktionierung von Influenza-Virus.** (Z. Naturforschg. **11b**, 193–199, 1956.) (6½ S.)

Durch Verwendung des Anionenaustauschers Amberlite IRA 400 gelang die Adsorption von Influenza-Virus. Es war möglich, durch Elution mit Salzlösungen steigender Konzentration eine Auftrennung der Bestandteile in drei Gruppen bei gleichzeitiger Reinigung des Virus vorzunehmen. Elektronenoptisch war kein Unterschied zwischen den einzelnen Viruskomponenten festzustellen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Caspar, D. L. D.-Cambridge (Engl.), **Structure of Tomato Bushy Stunt Virus** (Struktur des Tomatenstauden-Virus). (Nature **177**, 475–476, 1956.) (1¼ S.)

Kristalle des TBSV liefern deutlich differenzierte Röntgendiagramme, die auf große Regelmäßigkeit der Virusstruktur schließen lassen. Ferner geht aus der Röntgenanalyse hervor, daß dieser Virus identische Untereinheiten besitzt, deren Anzahl sicher ein Vielfaches von 12, sehr wahrscheinlich sogar ein Vielfaches von 60 ist. Aus chemischen Daten ist zu schließen, daß ihre tatsächliche Menge 300 beträgt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Crick, F. H. C. und J. D. Watson-Cambridge (Engl.), **Structure of Small Viruses** (Struktur kleiner Viren). (Nature **177**, 473–475, 1956.) (2 S.)

Übersichtsreferat über die besonders an Pflanzen-Viren festgestellten experimentellen Tatsachen zur Stütze einer einfachen Strukturhypothese. Nach dieser bestehen kleine Viren aus Untereinheiten gleicher Größe, die in regulärer Weise angeordnet sind. Die Stäbchen- oder Kugelgestalt vieler kleiner Viren ergibt sich daraus zwangsläufig.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Najjar, V. A. u. J. Fisher-Baltimore, Md., **The Mechanism of Antibody-Antigen Reaction** (Der Mechanismus der Antikörper-Antigen-Reaktion). (Biochim. Biophys. Acta **20**, 158–169, 1956.) (12 S.)

Durch selektive Absorption der Kaninchen-Antisera für krist. Alkoholdehydrogenase und krist. Ovalbumin als Antigenen lassen sich spezifische Antikörper für den jeweiligen Antikörper-Antigen-

Komplex, wie auch das Antigen, erzeugen. Werden nun Antikörper-Antigen-Komplexe Kaninchen gespritzt, so zeigen sie eine Antikörper-Reaktion. Solche Antikörper reagieren schneller mit dem Komplex als mit dem Antigen. Wurde jedoch den Kaninchen bereits Antigen gespritzt, so bilden sich keine oder nur sehr wenige Antikörper zu einem ausgewählten Antikörper-Antigen-Komplex. Wird jedoch die Einspritzung mehrfach wiederholt, so erfolgt in fortschreitendem Maße Antikörperbildung zum Komplex. Auf der Grundlage dieser Befunde wird eine neue Theorie über die Immun-Reaktion dargelegt. Ihre mögliche Bedeutung für das Verständnis einiger Aspekte der Immunochemie wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Salvinien, J.-Montpellier, **Contribution à la Mise au Point de l'Analyse Immunochimique par Diffusion** (Beitrag zur Durchführung der immunochemischen Analyse durch Diffusion). (J. Chim. Phys. **52**, 741, 1955.) (8 S.)

Die immunochemische Analyse durch Diffusion ist eine neue Methode zu Untersuchung sehr feiner Proteingemische. Versuchstechnik und Auswertung werden eingehend beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Levedahl, B. H. u. R. Perlmutter-Los Angeles, Calif., **Testosterone Binding to Bovine Serum Albumin: Effect of p_H** (Bindung des Testosteron an Serumalbumin: p_H-Einfluß). (Arch. Biochem. Biophys. **61**, 442–449, 1956.) (8 S.)

Die Bindung von Testosteron an Serumalbumin wurde als Funktion des p_H-Wertes untersucht. Die Ergebnisse werden durch die Forderung gedeutet, daß ein Testosteronmolekül in Freiheit gesetzt wird, wenn die phenolischen Gruppen von 2 Tyrosinresten ionisiert werden.

E. Ühlein (Frankfurt q. M.)

Sheppard, E., J. Imperante u. J. S. Wright-New York, **The Action of Heparin on the Polymerization of Fibrinogen** (Der Einfluß von Heparin auf die Polymerisation von Fibrinogen). (J. Phys. Chem. **60**, 584–587, 1956.) (3 ½ S.)

Der Einfluß von Heparin auf die Fibrinogenpolymerisation wurde als Funktion von Ionenstärke, Heparin-Konzentration und p_H-Wert durch Lichtstreuung untersucht. Dabei war festzustellen, daß Heparin in Phosphatpuffer mit Ionenstärke 0,05 und $p_H = 7{,}4$ die Aktivierung und die Anfangsstufen der Fibrinogenpolymerisation hemmt, während bei höherer Ionenstärke Gelbildung eintritt und die Reaktion zu variierenden Produkten führt. Der Inhibierungseinfluß des Heparins auf die Fibrinogenpolymerisation in vitro wird durch einen elektrostatischen Wechselwirkungsmechanismus erklärt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Maron, S. H., E. G. Bobalek u. Shiu-Ming Fok-Cleveland/Ohio, **Determination of Surface Areas of Carbon Black by Soap Adsorption** (Bestimmung der Oberfläche von Aktivkohlen durch Adsorption von Seifen). (J. Coll. Sci. **11**, 21, 1956.) (13 S.)

Die konduktometrische Titration von Aktivkohlen in wässriger Dispersion mit Laurat- und Myristatseifen liefert Oberflächenwerte, die nur bei gröberen Kohlensorten vergleichbar sind mit denen, die aus der Stickstoffadsorption berechnet werden können. Bei feineren Sorten steigt der „Oberflächenrauheits-Faktor" (Verhältnis der N_2-Werte zu den Seifenwerten) bis auf etwa 2. Die konduktometrische Titration mit Seifen erscheint daher auch empfehlenswert für die Beurteilung der Kohlen hinsichtlich ihrer Verwendung bei der Gummivergütung.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Bigelow, W. C. u. L. O. Brockway-Ann Arbor, **Variation of Contact Angle and Structure with Molecular Length and Surface Density in Adsorbed Films of Fatty Acids** (Änderung des Kontaktwinkels und der Struktur mit der Moleküllänge und der Oberflächendichte in adsorbierten Filmen von Fettsäuren). (J. Coll. Sci. **11**, 60, 1956.) (9 S.)

Filme von Fettsäuren (12 bis 22 C-Atome), die durch Adsorption aus ihrer Lösung in Cetan an mikroskopischen Objektträgern hergestellt und deren Oberflächendichte weitgehend variiert wurde, zeigen bei Elektronenbeugungsuntersuchungen, daß die durchschnittliche Kipplage der Moleküle zur Oberflächennormale mit wachsender Kettenlänge zunimmt, jedoch von der Filmdichte unabhängig ist. Im Gegensatz hierzu nimmt der Kontaktwinkel von Cetantröpfchen, die auf den Film aufgebracht werden, mit abnehmender Dichte des Filmes ab und ist unabhängig von Kipplage und Moleküllänge.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Pilpel, N.-London, **The Sizes of Molecules Adsorbed at the Benzene-Water Interface** (Die Ausdehnung von Molekülen, die an einer Benzol-Wasser-Grenzfläche adsorbiert sind). (J. Coll Sci. **11**, 51, 1956.) (9 S.)

Es werden höhere Ketone und Alkohole (vor allem aromatische) mit einem Du Noüy-Tensiometer untersucht und der von den Molekülen an der Grenzfläche eingenommene Platz unter Annahme eines monomolekularen Filmes und unter Anwendung des Gibbsschen Adsorptionssatzes berechnet. Bei kleineren, relativ starren Molekülen können die charakteristischen Filmeigenschaften in Beziehung gesetzt werden zur Molekülgröße, so daß sich hieraus eine Methode zur Identifizierung ähnlicher oberflächenaktiver Substanzen ergibt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Hotta, H. u. T. Isemura-Osaka, **The Monolayer of Di- and Tri-carboxylic Fatty Acids** (Monomolekulare Filme von Dicarboxy- und Tricarboxyfettsäuren). (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 90, 1956.) (1 ½ S.)

Da Grenzflächenerscheinungen bisher nur an normalen Fettsäurederivaten studiert wurden, sind hier Filmdruckmessungen an Dicarboxy- und Tricarboxyfettsäuren an Öl-Wasser- und Luft-Wasser-Grenzflächen durchgeführt worden. Im Gegensatz zu den Monocarboxyfettsäuren sind diese Filme unbeständig und lösen sich, je nach Konfiguration, bei kleinerem oder stärkerem Filmdruck wieder auf. Es scheint also, daß die ungestörte Ausbildung der nichtpolaren Gruppe Voraussetzung für die Ausbildung dichter Oberflächen ist und daß hier wegen sterischer Hinderung Wiederauflösung oder sofortiger Zusammenbruch des Filmes eintritt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Nakagaki, M. u. S. Iida-Osaka, **Behaviour of Surface Active Molecules at Interfaces I. Statistical Mechanical Studies on Head and Chain Contact** (Verhalten von oberflächenaktiven Molekülen an Grenzflächen). I. Statistisch mechanische Überlegungen zum Kopf- und Kettenkontakt). (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 64, 1956.) (4½ S.)

Das von Adam aufgestellte Bild des Kopfkontaktes und Kettenkontaktes wird hier statistisch-mechanisch formuliert, wobei eine Energie w eingeführt wird, die notwendig ist, um eine Endgruppe in Wasser einzutauchen. Diese soll kleiner als 1 kcal/Mol sein und mit zunehmender Länge der Gruppe wachsen. In gemischten monomolekularen Filmen ist w ungefähr gleich dem durchschnittlichen w der Komponenten. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Bradley, R. S.-Leeds, **The Rate of Evaporation of Micro-Drops in the Presence of Insoluble Monolayers** (Die Verdampfungsgeschwindigkeit von Mikrotröpfchen bei Gegenwart unlöslicher monomolekularer Filme). (J. Coll. Sci. **10**, 571, 1955.) (5 S.)

Theoretische Abhandlung nach früheren experimentellen Untersuchungen des Autors. Im Gegensatz zu ihrer Wirksamkeit in großen ebenen Oberflächen können monomolekulare unlösliche Filme die Verdampfungsgeschwindigkeit kleiner Tröpfchen um den Faktor 10^4 verringern.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Gillespie, T. und E. K. Rideal-London, **The Coalescence of Drops at an Oil-Water Interface** (Das Zusammenfließen von Tropfen an einer Öl-Wasser-Grenzfläche). (Trans. Far. Soc. **52**, 173, 1956.) (10½ S.)

Die Stabilität eines Tropfens an einer Öl-Wasser-Grenzfläche hängt von der Beständigkeit des Films ab, der sich zwischen Tropfen und Grenzfläche ausbildet. Dieser Film zerreißt bei einer Stärke von etwa 10^{-4} bis 10^{-5} cm, und zwar deswegen, weil er durch thermische und mechanische Einflüsse ungleichmäßig entwässert wird. Die Bedeutung von elektrischen Doppelschichtkräften, Elektroviskosität und anderen Faktoren für dieses Problem wird diskutiert.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Phillips, J. N., **The Interaction between Quinoline Hydrochloride and Sodium Dodecyl Sulphate at the Air-Water Interface at 25° C** (Die Wechselwirkung zwischen Chinolinhydrochlorid und Natriumdodecylsulfat an der Grenzfläche Wasser-Luft bei 25° C). (Trans. Faraday Soc. **51**, 1726, 1956.) (8 S.)

Π, A- und ΔV, A-Kurven (Π = Spreitungsdruck, ΔV = Oberflächenpotential, A = Fläche pro Molekül) von Natriumdodecylsulfat, auf verschieden konzentrierten Lösungen von Chinolin in n/100 HCl gespreitet, wurden gemessen. Bei Chinolinkonzentrationen unter 0,0005 molar findet eine unspezifische Penetration der Chinolinionen in den Film statt. Bei größeren Konzentrationen bildet sich ein stöchiometrischer Komplex zwischen den Chinolin- und den Dodecylsulfationen. Der Penetrationsgrad wurde nach zwei voneinander unabhängigen Methoden ermittelt, und zwar erstens nach einer Modifikation der Sternschen Gleichung, zweitens aus ΔV, A-Kurven. Die Ergebnisse stimmen gut miteinander überein. Die Penetration wird im Hinblick auf die bekannte antibakterielle Aktivität heterocyklischer Basen diskutiert. H. Lange (Düsseldorf)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Bonner, O. D. u. F. L. Livingston-Columbia, S.C., **Cation-Exchange Equilibria Involving Some Divalent Ions** (Kationenaustausch-Gleichgewichte bei Beteiligung von einigen zweiwertigen Ionen). (J. Phys. Chem. **60**, 530–532, 1956.) (3 S.)

Gleichgewichtsuntersuchungen mit Cu-II-, Ba-, Sr- und Ca-Ionen an Dowex 50-Harzen mit annähernd 4,8 und 16% Divinylbenzolgehalt wurden durchgeführt, während die Ionenstärke auf etwa 0,1 konstant gehalten wurde. Die Selektivitätskoeffizienten wurden bei verschiedenen Harzbeladungen aufgenommen. Es wird über die maximale Wasseraufnahme des Harzes in diesen Ionenformen berichtet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kramer, E. und V. Freise-Göttingen, **Elektrophoretische Untersuchungen an kolloiden Kationenaustauscherteilchen.** (Z. phys. Chem., N.F. **7**, 40–57, 1956.) (17½ S.)

Bericht über die Untersuchung der elektrophoretischen Beweglichkeiten von kolloid zermahlenem Kationenaustauscher verschiedener Festionenkonzentration. Es wurde lineare Abhängigkeit zwischen dem Donnan-Potential und der Beweglichkeit, bzw. dem ζ-Potential nach Hückel festgestellt. 100–200 Å werden als obere Grenze für die Flüssigkeitshaftschicht am Kolloid berechnet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ghosh, B. N.-Calcutta, **Ableitung eines Ausdrucks für die Bewertung des genauen ζ-Potentials zweier in Serien verbundener Poren verschiedenen durchschnittlichen Durchmessers.** (Naturwiss. **43**, 104, 1956.) (½ S.)

Aus dem früher (ebend. **42**, 121, 1955) aus Porenmaßen, der hydrodynamischen Resistenz, der Kapazität der Leitfähigkeit, der elektrischen Resistenz und der Dielektrizitätskonstante abgeleiteten Ausdruck wird ein neuer ζ-Wert abgeleitet nur mit dem Porenradius des Diaphragma, seinem Phasenvolumen a, dem Radius der es aufbauenden Kugelteilchen R, einem Faktor s der spezifischen Leitfähigkeit und dem Ausdruck $\gamma = 3\,\chi/(Ras)$.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

v. Stackelberg, M. und H. Hübschke-Bonn, **Grenzflächenspannung und elektrokinetisches Potential an der Grenzfläche Paraffinöl–Elektrolytlösung.** (Forschungsber. Wirtsch. u. Verk. Min. Nordrh.-Westf. **166**, 1955.) (23 S.)

Während kapillaraktive Säuren die Oberflächenspannung σ stark erniedrigen, jedoch das elektrokinetische Potential an der Grenzfläche praktisch nicht beeinflussen, zeigen kapillarinaktive Salze und Mineralsäuren den gegenteiligen Effekt. Kapillaraktive Elektrolyte (z. B. langkettige Alkylbenzolsulfonate) sind dadurch ausgezeichnet, daß sie neben starker Oberflächenaktivität einen starken Anstieg der Oberflächenladung im Bereich der kritischen Mizellbildungskonzentration aufweisen. Dieser Effekt wird durch eine zweidimensionale Kondensation der Alkylsulfonationen in der Adsorptionsschicht gedeutet.

Die Untersuchungen wurden weiter auf dreiwertige Kationen (Al^{3+}), die nur bei ausreichender Hydrolyse wirksam sind, und auf Kolloidelektrolyte (Natriumzelluloseglykolat) ausgedehnt, welche nur einen geringen Einfluß auf σ haben, aber eine hohe negative Aufladung der Grenzfläche bewirken.

Der Zusammenhang zwischen Grenzflächenspannung und den elektrostatischen Kräften in der Grenzfläche wird ausführlich diskutiert.

Die Berechnung des elektrokinetischen Potentials erfolgte durch Bestimmung der Öltröpfchenbeweglichkeiten (mikroskopisch). Die Oberflächenspannungen wurden nach der Tropfengewichtsmethode ausgeführt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

O'Connor, D. J., P. G. Johansen und A. S. Buchanan-Melbourne, **Electrokinetic Properties and Surface Reactions of Corundum** (Elektrokinetische Eigenschaften und Oberflächenreaktionen von Korund). (Trans. Far. Soc. **52**, 229, 1956.) (7½ S.)

Frisch gemahlenes, natürliches Aluminiumoxyd hat positive Oberflächenladung. Durch Erhitzung wird jedoch der positive Wert vermindert, und bei etwa 1000° wird die Oberflächenladung negativ. Die Erscheinung, daß die Ladungsdichte in KH_2PO_4-Lösungen verändert wird, beruht auf chemischer Reaktion der Phosphat- und Hydrogenphosphationen mit der Oberfläche. Die Messungen wurden nach der Strömungspotential-Methode durchgeführt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Elton, G. A. H. und J. B. Peace-London, **Sedimentation Potentials. Part I. The Measurement of Sedimentation Potentials in Some Aqueous and Non-aqueous Media** (Die Bestimmung der Sedimentations-Potentiale in einigen wäßrigen und nichtwäßrigen Medien). (J. Chem. Soc. **22**, 1956.) (3¾ S.)

Leitfähigkeitsmessungen an Suspensionen von Glaspartikeln in Wasser und verdünnter KCl-Lösung ergeben gute Übereinstimmung der Sedimentationspotentiale mit den Gleichungen von Smoluchowski und Hermans. Im Gegensatz hierzu zeigen die Untersuchungen an Kieselerde- und Glaspartikeln in Toluol und Äther, daß die hier beobachteten Sedimentationspotentiale elektrostatischen Ursprungs zu sein scheinen und nicht den oben genannten elektrokinetischen Gleichungen folgen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

O'Konski, C. T. und R. L. Gunther-Berkeley, **Verification of the Free Energy Equation for Electrically Polarized Droplets** (Bestätigung der Gleichung der freien Energie für elektrisch polarisierte Tröpfchen). (J. Coll. Sci. **10**, 563, 1955.) (8 S.)

Das Problem der Deformation kleiner Tröpfchen durch äußere Felder ist von interessanter Bedeutung für das Studium der Molekularassoziation und Keimbildung in Gasen. Durch Messungen an Mikrophotographien wurde gefunden, daß polarisierte hängende Tröpfchen im homogenen elektrischen Felde die Gestalt langrunder Sphäroide annehmen, deren beobachtete Exzentrizitäten sehr gut mit den nach einer früher veröffentlichten Theorie berechneten übereinstimmen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

v. Stackelberg, M. und H. Heindze-Bonn, **Versuche zur elektrophoretischen Beweglichkeit von Ölemulsionströpfchen in Elektrolytlösungen. Eine Bestätigung der Overbeekschen Theorie.** (Forschungsber. Wirtsch. u. Verk. Min. Nordrh.-Westf. **166**, 1955.) (18 S.)

Die elektrophoretische Beweglichkeit von Öltröpfchen in einer Elektrolytlösung wird durch zwei bremsende Effekte beeinflußt, den elektrophoretischen Effekt (Deformation des angelegten elektrischen Feldes in der Umgebung eines nichtleitenden Teilchens) und den Relaxationseffekt (Deformation des Doppelschichtfeldes durch die Tröpfchenbewegung). Der letzte, zuerst von Overbeek berechnete Effekt tritt auf, sobald mit abnehmender Elektrolytkonzentration die Doppelschicht dicker wird. Bei noch weitergehender Verminderung der Elektrolytkonzentration verschwinden beide Effekte, und es gilt das Stokessche Gesetz.

Untersuchungen an Paraffinöl-Emulsionströpfchen ergaben für Elektrolytkonzentrationen $c > 10^{-3}$ einen Anstieg, für $c < 10^{-3}$ einen Abfall der Beweglichkeiten u mit c. Dieser Anstieg ist nach der Overbeekschen Theorie durch die Änderung der Bremswirkung des Relaxationseffektes mit der Elektrolytkonzentration gegeben.

Die Messung der Öltröpfchengeschwindigkeiten erfolgte mikroskopisch unter Verwendung eines Okularmikrometers und mit einer kommutierten Gleichspannung von ½ Hz.

In einer weiteren Darstellung wird die Abhängigkeit der Tröpfchenbeweglichkeit von der Ionenstärke und vom p_H der Lösung wiedergegeben.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Bocquet, P. E., C. M. Sliepcevich u. D. F. Bohr-Ann Arbor, **Effect of Turbulence on the Streaming Potential** (Der Einfluß der Turbulenz auf das Strömungspotential). (Ind. Eng. Chem. **48**, 197, 1956.) (4 S.)

Mittels einer geeigneten Meßanordnung wurde der Einfluß der Turbulenz auf das Strömungspotential untersucht. Dabei ergab sich die Gültigkeit der Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung für laminare, wie auch turbulente Strömung, wenn diese unbehindert erfolgt. Es wurde erneut die Existenz eines laminaren Filmes längs der Wände bei Turbulenz der Strömung bestätigt. Die Messung des Strömungspotentials eignet sich zur Untersuchung des Fließverhaltens von Flüssigkeiten in der Nähe der Wand.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Trivedi, A. K. M. und M. J. Patani-Ahmedabad, **Studies in Colloidal Arsenic Trisulphide. Part I. Dialysis and Electrical Conductivity of the Sol** (Untersuchungen am kolloiden Arsentrisulfid. Teil I. Dialyse und elektrische Leitfähigkeit des Sols). (J. Ind. Chem. Soc. **33**, 9, 1956.) (4 S.)

Bei der Dialyse von kolloidem Arsentrisulfid, bei welcher sich in Umkehrung der Reaktionsgleichung arsenige und Schwefelwasserstoffsäure (und aus letzterer teilweise Schwefelsäure) bilden, steigt die spezifische Leitfähigkeit des As_2S_3-Sols trotz Abdiffundierens der Schwefelsäure an, weil durch Adsorption an den As_2S_3-Mizellen die Ionisierung der arsenigen Säure erhöht wird.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Trivedy, A. K. M., C. S. Bhatt u. A. S. Divatia-Ahmedabad, **Studies in Chromium Oxide Sols. Part. I. Electrical Conductivity of Chromium Oxide Sol** (Untersuchungen an Chromoxydsolen, Teil I. Elektrische Leitfähigkeit von Chromoxydsol). (J. Ind. Chem. Soc. **33**, 115, 1956.) (4 S.)

Sorgfältig dialysiertes Chromoxydsol zeigt das Verhalten eines typischen kolloiden Elektrolyten. Seine spezifische Leitfähigkeit nimmt bei der Dialyse ab, und die Äquivalentleitfähigkeit wächst mit zunehmender Konzentration in einem gewissen Bereich. Die Adsorption an den Micellen verringert die Dissoziation der adsorbierten Ionen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Kranjc, K.-Zagreb, **The Influence of Packing Density on the Small-Angle X-Ray Scattering of a Polydisperse Colloid System** (Der Einfluß der Packungsdichte auf die Röntgen-Kleinwinkelstreuung eines polydispersen kolloiden Systems.) (J. Colloid Sci. **10**, 540, 1955.) (11 S.)

Der Einfluß der Packungsdichte eines polydispersen kolloiden Systems auf die Form der Kleinwinkelstreuungskurve und auf die Intensität der Streustrahlung wurde experimentell an 12 feindispersen Aluminiumhydrat-Proben untersucht. Die durchschnittliche Größe der Strukturelemente nahm mit der Packungsdichte zu, was durch die Assoziation der Teilchen beim Zusammenpressen der Substanzen erklärt werden konnte. Die röntgenographisch festgestellte Durchschnittsgröße stimmt mit dem auf elektronenoptischem Wege bestimmten Werte überein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nielsen, A. E.-Kopenhagen, **The Kinetics of Electrolyte Precipitation** (Die Kinetik der Elektrolytfällung). (J. Colloid Sci. **10**, 576, 1955.) (11 S.)

Für AgCl, Ag_2CrO_4, CaC_2O_4, CaF_2 und $KClO_4$, jedoch nicht für $BaSO_4$, ließ sich Proportionalität der Inkubierungszeit zur 1. bis 4. Wurzel des Ionenproduktes zeigen. Die Gleichung von Johnson u. O'Rourke (J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2124, 1954) wurde integriert und ihre Gültigkeit konnte für die Fällung von $BaSO_4$, $SrSO_4$, Ag_2CrO_4 und CaC_2O_4 bestätigt werden, während sie auf die des CaF_2 nur in besonderen Fällen anwendbar ist. Die Übereinstimmung ist ein Hinweis dafür, daß die Fällungsgeschwindigkeit eher durch eine chemische Reaktion in der Oberfläche der wachsenden Kristalle gesteuert wird als durch Diffusion.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bhattacharya, A. K.-Agra (Indien), **A Tyndallometric Study Connecting Electrolyte Concentration and Time of Coagulation** (Tyndallometrische Untersuchung über den Zusammenhang zwischen Elektrolytkonzentration und Koagulationszeit). (J. Coll. Sci. **11**, 171, 1956.) (6 S.)

Die Gleichung

$$C = a + \frac{m \cdot 1/t}{n \cdot 1/t}$$

(C = Elektrolytkonzentration,
t = Koagulationszeit
a, m, n = Konstanten)

wurden an Hand von tyndallometrischen Daten erfolgreich getestet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bhattacharya, A. K. u. A. K. Bhattacharya-Agra, Indien, **Verification of a New Equation in the Study of the Slow Coagulation of Lyophobic Sols by Different Techniques** (Nachprüfung einer neuen Gleichung bei der Untersuchung der langsamen Koagulation von lyophoben Solen durch verschiedene Verfahren). (J. Colloid Sci. **11**, 124, 1956.) (11 S.)

Die Beziehung zwischen Elektrolytkonzentration und Koagulationszeit wird durch eine neue Gleichung ausgedrückt. Unter Verwendung von Literaturdaten aus Bestimmungen der Viskosität, Lichtabsorption, des Extinktionskoeffizienten und der Teilchenzahl wurde ihre erfolgreiche Nachprüfung vorgenommen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Chou, A. u. M. Kerker-Potsdam, N. Y., **The Refractive Index of Colloidal Sols** (Der Brechungsindex kolloider Lösungen). (J. Phys. Chem. **60**, 562–564, 1956.) (2½ S.)

Die Brechungsindices von Schwefelhydrosolen mit verschiedenen Teilchengrößen wurden gemessen und der „intrinsic" Brechungsindex $[n]$ berechnet. Die experimentellen Werte stimmen mit den Forderungen der Theorie von Zimm und Dandliker überein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Maron, S. H. u. A. E. Pierce-Cleveland, **Application of Ree-Eyring Generalized Flow Theory to Suspensions of spherical Particles** (Anwendung der Allgemeinen Fließtheorie von Free und Eyring auf kugelförmige Teilchen). (J. Colloid Sci. **11**, 80, 1956.) (16 S.)

Die von Maron und Fok an einem synthetischen Latex, nämlich einer durch adsorbiertes Kaliumoleat stabilisierten wäßrigen Suspension kugelförmiger Teilchen eines Butadien-Styrol Kopolymers ermittelten umfangreichen Daten werden zur Nachprüfung der allgemeinen Fließtheorie von Ree und Eyring, sowie zur Ermittlung der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit, herangezogen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

c) Aerosole und Schäume

Kikuchi, R.-Chicago, **Shape Distribution of Two-Dimensional Soap Froths** (Gestaltsverteilung in zweidimensionalen Seifenschäumen). (J. Chem. Phys. **24**, 861, 1956.) (7 S.)

Zweidimensionaler Seidenschaum zwischen zwei zueinander parallelen Glasplatten füllt den Zwischenraum mit polygonalen Zellen. Die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung n-seitiger Polygone wird an Hand von 2 Modellen berechnet, wobei der Autor die von ihm bereits auf kooperative Erscheinungen angewandte Technik benutzt. Die Theorie vermag die Erscheinungen halbquantitativ zu erklären.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Kraemer, H. F. und R. F. Johnstone-Urbana, **Collection of Aerosol Particles in Presence of Electrostatic Fields** (Anreicherung von Aerosol-Partikeln in Gegenwart elektrostatischer Felder). (Ind. Eng. Chem. **47**, 2426, 1955.) (9 S.)

Die Arbeit liefert eine allgemeine theoretische Lösung und eine experimentelle Annäherung der Gesetze, die die Abscheidung von Aerosolteilchen aus einem Luftstrom auf sphärische und zylindrische Flächen beschreiben. Die verschiedenen elektrostatischen Kräfte, die die Abscheidung beeinflussen, werden diskutiert. Die Ergebnisse der experimentellen Messungen über die Abscheidung der Teilchen stimmen mit der Theorie gut überein. Als Ergebnis der Untersuchung werden zwei neue Staubsammelgeräte vorgeschlagen.

H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Hsiao, L., H. N. Dunning u. P. B. Lorenz-Bartlesville, Oklah., **Critical Micelle Concentrations of Polyoxyethylated Non-Ionic Detergents** (Kritische Mizellbildungskonzentration von poloxyäthylierten nichtionischen Seifen). (J. Phys. Chem. **60**, 657, 1956.) (3 ½ S).

Die Kondensationsprodukte von Nonylphenol mit Polyäthylenoxyden verschiedener Kettenlänge sind äußerst grenzflächenaktive Substanzen, deren Oberflächenspannungen mit dem Du Noüy-Tensiometer gemessen wurden. Ihre kritische Konzentration der Mizellbildung c_k steigt mit zunehmender Kettenlänge und nimmt mit wachsender Elektrolytkonzentration ab. Für die Kettenlängenabhängigkeit der c_k wird eine Formel angegeben. Aus dem Einfluß der Elektrolyte auf die c_k wird geschlossen, daß die Mizellen hydrophil sind und schwache positive Ladung haben.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Kitahara, A.-Narashino, Chiba, Japan, **The Effect of Temperature on Micelle Formation and Solubilization in Benzene** (Der Einfluß der Temperatur auf die Mizellbildung und auf das Lösungsvermögen in Benzol). (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 15, 1956.) (4 S.)

Nach der ebullioskopischen und der kryoskopischen Methode wurden fettsaure Salze höherer aliphatischer primärer Amine untersucht, um die van't Hoff-Faktoren für die Mizellbildung und die Lösungskraft der Seifen für Wasser in Benzol zu ermitteln. Mizellbildung erfolgt nicht bei der Siedetemperatur, jedoch bei der Schmelztemperatur. Mit zunehmender Temperatur steigt die kritische Konzentration der Mizellbildung und nimmt das Lösungsvermögen ab. Mizellbildung und Lösungsvermögen ändern sich parallel zueinander mit der Temperatur.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Okuyama, H.-Osaka, **Diffusion of Hydrocarbons, Alcohols and Esters through the Aqueous Solutions of Cationic Detergents** (Diffusion von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Estern durch die wäßrige Lösung von kationischen oberflächenaktiven Stoffen). (Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 548, 1955.) (4 S.)

Zur Klärung der Frage, ob oberflächenaktive Substanzen infolge Mizellbildung die Diffusion organischer Stoffe beeinflussen, sind refraktometrische Diffusionsmessungen in einer Neurath-Zelle und in einer Lösung von TMDA (Trimethyldodecylammoniumchlorid) durchgeführt worden. Harnstoff, KCl und Fruktose diffundieren mit der gleichen Geschwindigkeit wie bei Abwesenheit von TMDA. Der Diffusionskoeffizient von Hexan ist etwa gleich der Differenz der aus Röntgenaufnahmen berechneten Diffusionskoeffizienten von mehr oder weniger gequollenen Mizellen. Alkohole und Ester, also in Wasser lösliche Flüssigkeiten, diffundieren in zwei Mechanismen, als Einzelmoleküle und als Mizell-Komplexverbindungen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Kehren, M. u. M. Rösch, **Zur Feinstruktur monosubstituierter Polyäthylenoxydderivate.** (Melliand **37**, 434, 1956.) (½ S.)

Ein Vorbericht über eine in Ausarbeitung befindliche röntgenographische Untersuchung, aus welcher sich Erklärungsmöglichkeiten für die von anderen Autoren bereits diskutierten Strukturen der Polyäthylenoxydglykole ergeben. Demnach liegen in der wasserfreien Substanz die Polyäthylenoxydketten bis etwa zur 10. Äthylenoxydgruppe in Zickzack-Struktur vor, während die weiteren Äthylenoxyde die Mäanderstruktur annehmen. Bei wasserhaltigen Substanzen liegen die Äthylenoxydketten – zumindest die mit mehr als 8 Äthylenoxyden – von vornherein in der Mäanderstruktur vor.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Mysels, K. J.-Los Angeles, **Charge Effects in Light Scattering by Association Colloidal Electrolytes** (Ladungseffekte bei der Lichtstreuung durch Assoziationskolloidelektrolyte). (J. Colloid Sci. **10**, 507, 1955.) (16 S.)

Eine Theorie der Lichtstreuung von Assoziationskolloidelektrolytlösungen wird entwickelt, die folgende drei Einflüsse berücksichtigt: 1. die Verminderung der statistischen Konzentrationsschwankungen durch die Ladung, 2. die Verminderung der optischen Wirksamkeit der Schwankungen durch die monomeren Ionen, 3. die Änderung der Monomerenkonzentration oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration. Der zweite Einfluß bleibt auch bei Anwesenheit eines Salzüberschusses bestehen. Mit den abgeleiteten Gleichungen werden Mizellengewichte und -ladungen für mehrere Paraffinkettensalze nach Literaturdaten neu berechnet.

H. Lange (Düsseldorf)

Voeks, J. F. und H. V. Tartar-Seattle, Wash., **The Electrical Conductance of Aqueous Solutions of Dodecyltrimethylammonium Sulfate at 25°** (Die elektrische Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von Dodecyltrimethylammoniumsulfat bei 25°.) (J. Phys. Chem. **59**, 1190, 1955.) (2 S.)

Die Leitfähigkeits-Konzentrationskurve von Dodecyltrimethylammoniumsulfat wurde gemessen und mit der des entsprechenden Bromids verglichen. Die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc.) des Sulfats ist ein wenig größer als die des Bromids. Dieses Ergebnis ist unerwartet, da sonst die cmc. mit zunehmender Wertigkeit des Gegenions stark abnimmt. Es wird angenommen, daß diese Ausnahmestellung des Sulfations mit seiner starken Hydration zusammenhängt.

H. Lange (Düsseldorf.)

Tartar, H. V.-Seattle, Wash., **A Theory of the Structure of the Micelles of Normal Paraffin Chain Salts in Aqueous Solution** (Eine Theorie über die Struktur der Mizellen normaler Paraffinkettensalze in wäßrigen Lösungen). (J. Phys. Chem. **59**, 1195, 1955.) (4 ½ S.)

Unter der Annahme, daß der paraffinische Anteil der Mizelle flüssig ist und daß die Mizelle die Form eines abgeplatteten Rotationsellipsoides hat, wobei die Länge der kleineren Halbachse gleich der Länge der Paraffinkette ist, werden bei einer größeren Zahl von Paraffinkettensalzen aus dem Volumen der Mizelle die Längen der beiden Halbachsen berechnet. Zum Vergleich wird die Berechnung auch unter der Annahme eines gestreckten Ellipsoides durchgeführt. Da bei gegebenem Volumen die Oberfläche für das abgeplattete Ellipsoid kleiner ist als für das gestreckte, wird das erstere als für die Mizellen zutreffend angesehen. Die für jede polare Endgruppe verfügbare Fläche hat je nach der Art des Paraffinkettensalzes und der Ionenstärke der Lösung verschiedene Werte. Die Unterschiede werden auf Grund der elektrischen Doppelschicht erklärt.

H. Lange (Düsseldorf)

Tartar, H. V. und A. L. M. Lelong-Seattle und Pullman, Wash., **Micellar Molecular Weights of Some Paraffin Chain Salts by Light Scattering** (Mizellare Molekulargewichte einiger Paraffinkettensalze aus der Lichtstreuung). (J. Phys. Chem. **59**, 1185, 1955.) (5 S.)

Die Mizellengewichte M einer Reihe von Paraffinkettensalzen wurden aus der Lichtstreuung bestimmt. In homologen Reihen nimmt M mit steigender Länge der Paraffinkette zu. Die Gleichung von Debye zur Berechnung von M wird bei genügender Ionenstärke als gültig angesehen, da die Ladung der Mizellen hinreichend durch die Gegenionen abgeschirmt wird. Ist die kritische Mizellbildungskonzentration c_0 und damit die Ionenstärke bei c_0 zu gering, so können nur Messungen unter Zusatz eines Salzes ausgewertet werden. Die Wertigkeit des Gegenions (Br^- bzw. SO_4^{--}) bei einer kationaktiven Verbindung zeigte kaum einen Einfluß auf M. Bei den anionaktiven Alkylsulfonaten hingegen ist M für die Mg-Salze wesentlich größer als für die Na-Salze.

H. Lange (Düsseldorf)

Prins, J. A. u. W. Prins-Delft u. Leyden, **Polymorphism of Alkyl Sulphate Soaps** (Polymorphie bei Alkylsulfat-Seifen). (Nature **177**, 535–536, 1956.) (½ S.)

Bei der Röntgenanalyse von Alkylsulfatseifen wurden bei C_{10}, C_{14} und C_{16} zwölf neue stabile Modifikationen entdeckt, während bei den C_8- und C_9-Analogen nur die alpha-Struktur festzustellen war. Die verschiedenen Modifikationen sind wahrscheinlich durch Unterschiede in der Neigung der Ketten zueinander und die Anzahl der zu den hydrophilen Gruppen zugefügten Wassermoleküle bedingt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

e) Gele

Manley, D. R. u. K. H. Stern-Fayetteville, **Liesegang Rings in Inhomogeneous Media, Powdered Glass** (Liesegangsche Ringe in inhomogenen Medien, Glaspulver). (J. Coll. Sci. **10**, 409, 1955.) (4 S.)

Die Bildung von Liesegang-Ringen wurde in Mischungen von Glaspulver in Gelatine untersucht. Hierbei wurde gefunden, daß die Diffusionsgeschwindigkeit mit zunehmender Glaskonzentration abnimmt.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Hurd, Ch. D. u. A. R. Winterberger-New York, **Gels of Methyl Siliconic Acid. I. Method of Formation und Energy of Activation** (Gele aus Methyl-Silikonsäure. I. Bildungsmethode und Aktivierungsenergie). (J. Colloid Sci. **11**, 15, 1956.) (7 S.)

Natrium-Methylsilikonat bildet Gele, wenn es mit Essig-, Salz- oder Weinsäurelösungen gemischt wird; allerdings nur im p_H-Bereich von 10,5–11,2, wenn noch dazu die Konzentrationen ziemlich hoch sind. Die Aktivierungsenergie für die Gelbildung liegt hier zwischen 19000 und 20000 cal. Viskosität und elektrische Leitfähigkeit werden mit den Werten für die entsprechenden Silikate verglichen. Der Typus der Silikonatpolymeren bildet ein Zwischenglied zwischen dem der Polykieselsäure und der Polysiloxane. Die Silikatgele sind weicher und trüber als die Kieselsäuregele.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Packter, A.-London, **The Liesegang Phenomenon. II. Addition of Protecting Agents** (Das Liesegang-Phänomen. II. Zusatz von Stabilisierungsmitteln). (J. Colloid Sci. **11**, 96, 1956.) (11 S.)

Die Stabilität eines Soles vor der Fällung ist verantwortlich für die Bildung von Partikeln genau definierter Homogenität. Die einzelnen Größen, die diese Stabilität bedingen, werden genauer untersucht. Es ließ sich zeigen, daß ein Silberionenüberschuß schnelle Flockung und unscharfe Fällungszonen bewirkt. Andererseits steigt der Abstandskoeffizient bei Gegenwart von Peptisatoren für die gefällte Substanz. Die in Gelen beobachtete Periodizität läßt sich als Untersuchungsmethode für die Stabilität kolloider Sole verwenden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Packter, A.-Herts, Engl., **The Liesegang Phenomenon. III. The Structure of the Gel Medium.** (Das Liesegang-Phänomen. III. Die Struktur des Gel-Mediums). (J. Colloid Sci. **11**, 150, 1956.) (8 S.)

Die Einflüsse von Wasserstoffion und Formaldehyd sowie von Chloridion und Seife auf die Gleichmäßigkeit des in Gelatinegelen niedergeschlagenen Silberchromats wurden untersucht und mit der Wirkung entsprechender wäßriger Suspensionen verglichen. Die Ergebnisse werfen einiges Licht auf die Struktur des Gel-Mediums und seinen Einfluß auf die Fällung des vorstehend genannten Salzes.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sasaki, T., S. Miyamoto u. Y. Morinaga-Fukuoka, Japan, **Thixotropy of Alginate Gels** (Thixotropie von Alginat-Gelen). (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 32–35, 1956.) (3 S.)

Thixotropie war bei solchen Gelen zu beobachten, die durch Zugabe geeigneter Mengen an $CuCl_2$, $BaCl_2$, $Pb(No_3)_2$, $CaCl_2$, $CdSO_4$, $ZnSO_4$ und $NiSO_4$ zu Natriumalginatlösungen hergestellt waren. Die Zeiten für das Absetzen der thixotropen Gele änderten sich mit der zugesetzten Elektrolytmenge, der Reifungszeit der Gele, dem Polymerisationsgrad des verwendeten Natriumalginates und dem p_H-Wert des Systemes. Ebenso erfuhr aber auch das thixotrope Verhalten eine Änderung mit dem Volumen des Systemes. Weiter wurde festgestellt, daß dann Thixotropie auftrat, wenn etwa 25–54% der Gesamtmenge an Alginationen mit Cu^{II}-Ionen kombinierten; die Kombination von mehr als der Hälfte der im System vorhandenen Alginationen führte zu einer nicht-thixotropen Gelbildung. Die Bildung des thixotropen Geles ließ sich ebenso durch Zugabe von Natriumalginat zu einmal ausgefälltem Kupferalginat erreichen.

E. Ühlein (Frankfurturt a. M.)

Damerell, V. R.-Cleveland, **Formation of Organophilic Montmorillonite-Oil Gels by Use of a Magnetostrictive Oscillator** (Bildung organophiler Montmorillonit-Öl-Gele durch Verwendung eines magnetostriktiven Oszillators). (Ind. Eng. Chem. **48**, 321, 1956.) (3 S.)

Montmorillonit vermag durch Ionenaustausch organophile Derivate mit quarternären Ammoniumsalzen zu bilden, die zum Gelieren und Verdicken verschiedener organischer Flüssigkeiten geeignet sind und daher für Schmierprozesse und Schutzüberzüge Bedeutung haben. Diese Gele können außer nach den üblichen Feinverteilungsverfahren auch mit Hilfe eines magnetostriktiven Schallsenders bereitet werden. Ein entsprechender Apparat für

etwa 10 Kilohertz, seine Arbeitsweise und die Eigenschaften des erzeugten Dimethyl-Dioctadecyl-Ammonium-Montmorillonits werden beschrieben.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Plazek, D. J. u. J. D. Ferry-Madison, Wisc., **Viscosities and Dynamic Mechanical Properties of the System Cellulose-Trinitrate-Isophorone** (Viskositäten und dynamisch-mechanische Eigenschaften des Systems Zellulosetrinitrat-Isophoron). (J. Phys. Chem. **60**, 289-294, 1956.) (5 S.)

An konzentrierten Lösungen von Zellulose-Trinitrat (M = 145000) in Isophoron wurden mittels verschiedener Methoden die Viskositäten und dynamischen Starrheiten für den Niederfrequenzbereich, für Konzentrationen von 2 bis 18% und für Temperaturen von 0 bis 60° gemessen. Die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität ist ähnlich wie bei Vinylpolymeren. Die auf die Einheit der Konzentration und Viskosität reduzierten dynamischen Werte ergeben gemeinsame Kurven der dynamischen Starrheit und Viskosität als Funktion der reduzierten Frequenz. Die Verteilungsfunktionen der Relaxationszeiten wurden berechnet und verglichen mit denen anderer Substanzen von vergleichbarem Molekulargewicht.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Landel, R. F. u. J. D. Ferry-Madison, Wisc., **Dynamic Mechanical Properties of the System Cellulose Tributyrate-Dimethyl Phthalate** (Dynamisch-mechanische Eigenschaften des Systems Zellulosetributyrat-Dimethylphthalat). (J. Phys. Chem. **60**, 294, 1956.) (7 S.)

Drei gelatinöse Lösungen von Zellulosetributyrat (M = 300000) in Dimethylphthalat wurden im Temperaturbereich 25° bis — 52° und im Frequenzbereich 30 bis 4500 Hertz mit dem Doppelübertrager nach Fitzgerald und Ferry untersucht. Die beiden höheren Konzentrationen zeigen bei gewissen Temperaturen Eigenschaftsänderungen, die auf zunehmende Kristallinität hinweisen. Die Relaxations-Verteilungsfunktionen folgen für die verdünntere Konzentration gut der Theorie von Rouse, bei den höheren weisen sie einen flacheren Abfall als Vinylpolymere auf.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Brand, B. P. u. P. Johnson-Cambridge, **On the Interaction of Sodium Dodecyl Sulphate with Legumin** (Über die Wechselwirkung von Natriumdodecylsulfat mit Legumin). (Trans. Far. Soc. **52**, 438, 1956.) (13 S.)

Durch Natriumdodecylsulfat (NaDS) wird Legumin aus der Lösung niedergeschlagen und bei Überschuß an NaDS bildet sich ein Komplex, dessen Konzentration mit der NaDS-Zugabe linear ansteigt und dessen Zusammensetzung bei gegebenem p_H und Ionenstärke konstant ist. Der Proteinanteil ist dabei nur etwa $^1/_6$ des ursprünglichen Molekulargewichtes. Ultrazentrifugierung und Elektrophorese liefern nur teilweise übereinstimmende Diagramme, da unterschiedliche Aggregationsstufen vorliegen können, jedoch kann aus den Elektropherogrammen geschlossen werden, daß NaDS mehr in Form von Ionenpaaren als in Form von Paraffinkettenionen allein gebunden wird.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Scott, J. E.-Manchester, **The Preparation and Fractionation of Acidic Polysaccharides Using Long-Chain Quarternary Ammonium Compounds** (Die Herstellung und Fraktionierung von sauren Polysacchariden unter Verwendung von langkettigen quarternären Ammonium-Verbindungen). (Biochem. J. **62**, 31 p, 1956.) (½ S.)

Die bekannte Erscheinung, daß saure Polymere durch langkettige quarternäre Ammoniumverbindungen ausgefällt und in Salzlösungen von ganz bestimmter Konzentration wieder gelöst werden, wird zur Trennung saurer Polysaccharide angewandt. Als Beispiele werden die Trennungen Hyaluronsäure-Chondroitinsulfat, Carrageenin-Chondroitinsulfat genannt. Proteine, Aminosäuren, Pigmente können durch Behandlung mit Fuller-Erde entfernt werden. Die Ammoniumsalze sollen mehr als 12 C-Atome haben.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Zief, M., G. Brunner und J. Metzendorf-Phillipsburg, **Fractionation of Partially Hydrolysed Dextran** (Fraktionierung von teilweise hydrolysiertem Dextran). (Ind. Eng. Chem. **48**, 119, 1956.) (3 S.)

Dextran-Fraktionen von bestimmtem durchschnittlichen Molekulargewicht werden für klinische Zwecke, zur Darstellung von Hydrodextran, Dextransulfat und vieler Drogen verlangt. Die unter gleichzeitiger Kontrolle der Viskosität durchgeführte Säurehydrolyse des nativen Dextrans liefert eine 5%ige Lösung, aus welcher mit Methanol fraktioniert ausgefällt wird. Hierbei erweist sich die Bestimmung der spezifischen Dichte als einfaches und wirksames Hilfsmittel zur Kontrolle der Fraktionierung, und es darf angenommen werden, daß andere polymere Substanzen ähnlich fraktioniert werden können.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Newman, S., W. R. Krigbaum u. D. K. Carpenter-Cumberland, Md., **Reversible Association of Cellulose Nitrate in Ethanol** (Reversible Assoziation von Zellulosenitrat in Äthanol). (J. Phys. Chem. **60**, 648, 1956.) (8 ½ S.)

Die Gelbildung des Cellulosenitrats ist einer Kristallisation weitgehend ähnlich. Das geht hervor aus der erstaunlich hohen Zunahme der Viskosität und der Breite der Molekulargewichtsverteilung bei Erreichen des Gelpunktes, aus der strengen Abhängigkeit der Gelbildungsgeschwindigkeit von der Temperatur und vor allem aus dem Vergleich der theoretischen Flüssigkeit-Flüssigkeit-Kurve mit der berechneten Kristall-Flüssigkeit-Koexistenzkurve, da nur die letzte eine Deutung der Konzentrationsabhängigkeit der Gel-„Schmelz"-Temperatur zuläßt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Tanford, C., S. A. Swanson u. W. S. Shore-Iowa City, **Hydrogen Ion Equilibria of Bovine Serum Albumin** (Wasserstoffionen-Gleichgewichte des Serum-Albumin). (J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6414, 1955.) (7 ½ S.)

Rinderserumalbumin wurde durch Ionenaustauscher in den iso-ionischen Zustand versetzt und die Wasserstoffionen-Titrationskurven wurden bei

vier verschiedenenen Ionenstärken für zwei verschiedene Temperaturen aufgenommen. Ihre Analyse wurde an Hand von Gleichungen durchgeführt, in die der elektrostatische Effekt als empirischer Faktor einging. Die für Carboxyl-, Amino- und phenolische Gruppen festgestellten p_H-Werte sind unnormal: sie geben zur Vermutung Anlaß, daß alle diese Gruppen in irgendeiner Weise an der inneren Bindung teilnehmen. Ionisationswärmen und Entropien vertragen sich allerdings nicht mit der Annahme von Wasserstoffbindungen zwischen Carboxylat und Phenol. Empirische Werte für den Faktor der elektrostatischen Wechselwirkung sind im p_H-Bereich 4,3 bis 10,5 vom p_H-Wert unabhängig, aber weichen außerhalb dieses Intervalles stark ab. Deshalb zeigt das Serumalbumin im obigen p_H-Bereich anscheinend Konstanz von Größe und Gestalt, während es außerhalb dieses Gebietes starke Quellung erfährt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Phelps, R. A. u. J. R. Cann-Denver, Col., **On the Modification of Conalbumin by Acid. II. Effekt of p_H and Salt Concentration on the Sedimentation Behavior, Viscosity and Osmotic Pressure of Conalbumin Solutions** (Über die Modifizierung von Konalbumin durch Säure. II. Einfluß von p_H-Wert und Salzkonzentration auf Sedimentationsverhalten, Viskosität und osmotischen Druck der Konalbumin-Lösungen). (Arch. Biochem. Biophys. **61**, 51-71, 1956.) (21 S.)

Sedimentationsverhalten, Viskosität der Lösungen und die Molekulargewichte – letztere durch osmotische Messungen – von Konalbumin wurden in Abhängigkeit von p_H-Wert und Salzkonzentration untersucht. Durch Gestaltsänderungen des Moleküls und Variationen im Aggregatzustand, die auf elektrostatische Wechselwirkungen mit den Komponenten des Lösungsmittels zurückzuführen sind, werden die Unterschiede in Sedimentation und Viskosität mit variierendem p_H-Wert gedeutet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hanig, M. u. J. R. Shainoff-Pittsburgh, Penns., **Specific Refractive Increment of Serum Lipoproteins Obtained by Flotation** (Spezifisches Brechungsinkrement von durch Flotation gewonnenen Lipoproteinen des Serums). (J. Biol. Chem. **219**, 479–487, 1956.) (8¼ S).

Für Lipoproteine wurde das spezifische Brechungs-Inkrement zu 0,151 (g pro cm³)$^{-1}$ bestimmt. Dieser Wert gilt für die beiden Fraktionen – S_f 0–12 und S_f 12–100 –, die durch Flotation aus mit NaCl auf $\varrho = 1{,}065$ (20:20) eingestellten Serumlösungen gewonnen waren. Für sehr geringe Kochsalzkonzentrationen ließ sich das Brechungs-Inkrement wegen der Instabilität der Lipoproteine unterhalb 2,0% NaCl nicht bestimmen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Reed, R., M. J. Wood u. M. K. Keech-Leeds, Engl., **Helical Nature of the Collagen Fibril** (Die Helix-Natur der Kollagen-Fibrille). (Nature **177**, 697-699, 1956.) (2 ¾ S.)

Bericht über einige elektronenmikroskopische Ergebnisse, die auf spiralförmige Anordnung der Fibrillen, bzw. der Bündel aus Polypeptidketten, hindeuten. Letztere können fast vollständig aus einem einzigen Ketten-Typus aufgebaut sein und sich trotzdem in der chemischen Zusammensetzung unterscheiden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ehrenpreis, S. u. R. C. Warner-New York, **The Interaction of Conalbumin and Lysozyme** (Die Wechselwirkung zwischen Konalbumin und Lysozym). (Arch. Biochem. Biophys. **61**, 38-50, 1956.) (13 S.)

Durch Gleichgewichtsdialyse und Elektrophorese wurde die Wechselwirkung zwischen Konalbumin und Lysozym, die zur Bildung löslicher Komplexe führt, untersucht. Die Reaktion wird durch fortlaufende Assoziation von zwei Lysozym-Molekülen mit je einem Konalbuminteilchen gedeutet. Die Gleichgewichtskonstanten wurden ermittelt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Green, A. A. u. W. D. McElroy, **Crystalline Firefly Luciferase** (Krystallisierte Feuerfliegen-Luziferase). (Biochim. Biophys. Acta **20**, 170-176, 1956), (7 S.)

Reinigung und Kristallisation des Enzymes werden beschrieben. Nach Untersuchungen durch Ultrazentrifuge und Elektrophorese scheint das Präparat einheitlich zu sein. Sein Molekulargewicht beträgt etwa 100000, und der isoelektrische Punkt liegt zwischen p_H 6,2 und 6,3. Der Einfluß von Temperatur, p_H-Wert und Konzentrationen von Luciferin, Mg^{++} und ATP wird beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nordby, G. L. u. J. M. Luck-Stemford, Calif., **Perfluorooctanoic Acid Interactions with Human Serum Albumin** (Wechselwirkungen von Perfluoro-Oktansäure mit menschlichem Serum-Albumin). (J. Biol. Chem. **219**, 399-404, 1956.) (5¾ S.)

Bei Gegenwart geringer Konzentrationen an Perfluoro-Oktansäure gelingt die reversible Fällung von menschlichem Serumalbumin aus wässrigen Lösungen unter milden Bedingungen. Bei Bildung des Niederschlages entsteht ein nahezu ungeladener Komplex durch die Bindung von Wasserstoff- und Perfluoro-Oktanationen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ardry, R. u. C. Elie-Clamert, Seine, **Les protéines plasmatiques traitées par le formaldéhyde et la chaleur. Nouvelles considérations sur le mécanisme de dénaturation** (Über mit Formaldehyd und Wärme behandelte Plasma-Proteine. Neue Betrachtungen über den Denaturierungsmechanismus). (Bull. Soc. Chim. Biol. **38**, 129-137, 1956.) (9 S.)

Durch Leitfähigkeitsmessungen wurden die freien sauren und basischen Gruppen des mit Formaldehyd behandelten und auf verschiedene Temperaturen erhitzten Serums bestimmt. Die Autoren schließen aus den Ergebnissen, daß bei der Denaturierung der formolierten Proteine 5 Stufen aufeinanderfolgen: Methylenisierung, Hydratation und Auftreten der Methylolgruppen, Kondensation durch Verbindung der freien sauren und basischen Gruppen, intramolekulare Aufspaltung der Proteine, und schließlich die Verbindung der neu gebildeten Teilketten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Balls, A. K. u. H. N. Wood-Lafayette, Ind., **Acetyl Chymotrypsin and its Reaction with Ethanol** (Acetyl-Chymotrypsin und seine Reaktionen mit Äthanol). (J. Biol. Chem. **219**, 245-256, 1956.) (12 S.)

Beschreibung der Herstellung des Mono-Acetyl-Derivates des Chymotrypsins. Diese Substanz ist als Enzym unwirksam, läßt sich aber schnell und

quantitativ in neutralen oder alkalischen Lösungen zu Chymotrypsin reaktivieren, wobei ein Äquivalent titrierbarer Säure frei wird. Sie reagiert quantitativ mit Hydroxylamin bei p_H-Werten von 5,5 und höher; bei Gegenwart von Äthanol erfolgt vollständiger Umsatz zu Äthylacetat.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Feeney, R. E., L. R. MacDonnell u. E. D. Ducay-Albany, Cal., **Irreversible Inactivation of Lysozyme by Copper** (Irreversible Inaktivierung von Lysozym durch Kupfer). (Arch. Biochem. Biophys. **61**, 72-83, 1956.) (10 ½ S.)

In schwach alkalischer Lösung wird Lysozym schnell und irreversibel durch Kupferionen inaktiviert. Dabei werden zwei Kupferatome pro Enzymmolekül verbraucht. Die Aktivierungsenergie der Reaktion beträgt annähernd 30000 cal.

Bei den durchgeführten Versuchen waren außer der Zerstörung der biologischen Aktivität auch starke Änderungen der physikalischen, jedoch nur sehr geringe der chemischen Eigenschaften und in der Zusammensetzung zu beobachten. Es wird vermutet, daß die Wirkung des Kupferions rein katalytisch ist und es mit den inaktivierten Produkten Komplexe bildet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Coleman, B., H. Tarkow u. R. C. Weatherwax-Madison, Wisc., **Method for Casting Gelatin Films** (Methode zur Herstellung von Gelatine-Filmen). (J. Polymer. Sci. **19**, 380–381, 1956.) (1½ S.)

Beschreibung einer neuen Methode zur Herstellung von Gelatinefilmen, wobei man eine Platte aus gequollenem Gel an den Seiten einspannt und das Wasser ober- und unterhalb verdunsten läßt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Geiduscheck, E. P. u. I. Gray-New Haven u. Washington, **Non-Aqueous Solutions of Sodium Desoxyribose-Nucleate** (Nicht-wässrige Lösungen von Natrium-Desoxyribose-Nukleat.) (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 879, 1956.) (1 S.)

Den Autoren gelang durch Dialyse die Herstellung von DNA-Lösungen in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln. Bei DNA in absolutem Alkohol ließ sich durch Lichtstreuung und Sedimentation eine sehr starke Konfigurationsänderung nachweisen, während das M. G. konstant blieb. In Äthanol/Wassermischungen tritt bei 65% Alkoholgehalt ein sprunghafter Anstieg der Sedimentationskonstanten auf. Dieser ist nicht mit einer Zunahme der UV-Absorption verbunden, wie sie bei Denaturierung beobachtet wird. Ferner ließ sich zeigen, daß die Konfigurationsänderung in Äthanol im Hinblick auf Größe und Gestalt der Teilchen reversibel ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Stacy, C. J., J. F. Foster u. S. R. Erlander-Ames, Iowa, **Light Scattering and Viscosity-Studies on Some Branched Starch Polymers** (Lichtstreuungs- und Viskositätsuntersuchungen an einigen verzweigten Stärke-Polymeren). (Makromol. Chem. **17**, 181, 1956.) (8 S.)

Die Molekulargewichte von Amylopektin und Grenzdextrinen verschiedenen Ursprunges wurden durch die Lichtstreuungsmethode bestimmt. Bei Luftausschluß in normaler KOH blieben während 54 Tagen die Teilchengewichte in der Größenordnung von 10^6, gingen jedoch auf etwa ein Hundertstel zurück, wenn während des gleichen Zeitraumes Luft oder reiner Sauerstoff durch die Lösungen geleitet wurden. Die Daten für die Eigen-(= intrinsic-) Viskosität der Grenzdextrine und für Amylopektin werden angegeben. Sie sind in beiden Fällen sehr ähnlich, und im allgemeinen liegt bei diesen Substanzen nur geringe Abhängigkeit der Eigen-Viskosität vom Molekulargewicht vor, was seine Erklärung durch die starke Verzweigung findet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jonxis, J. H. P., T. H. J. Huisman, P. C. van der Schaaf u. H. K. Prins-Groningen, **Amino-acid Composition of Hemoglobin E** (Aminosäuren-Zusammensetzung von Hämoglobin E). (Nature **177**, 627/628, 1956.) (1¼ S.)

Auf chromatographischem Wege wurde die Aminosäuren-Zusammensetzung des Hämoglobin E bestimmt. Sie ist die gleiche wie beim normalen Hämoglobin. Demnach scheint der Schluß gerechtfertigt, daß sich die verschiedenen Hämoglobine A, B und E lediglich in der Faltung der Polypeptidketten unterscheiden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Staib, W. u. F. Turba-Mainz, **Charakterisierung der zur Synärese des Actomyosins in Beziehung stehenden SH-Gruppen.** (Biochem. Z. **327**, 473–483, 1956.) (11 S.)

In harnstoff-denaturiertem Actomyosin wurden durch amperometrische Titration mit Silberionen 0,68 g Cystein/100 g nachgewiesen. Cystinreste waren nicht festzustellen. Durch N-Äthylmaleinimid blockierte Sulfhydryle reagieren nicht, aber die Bindung zwischen Arsen-III- und SH-Gruppen ist unter den Titrationsbedingungen unbeständig. Nach Blockierung der übrigen SH-Gruppen mit N-Äthylmaleinimid gelingt die spezifische Isolierung von Bruchstücken des Actomyosinmoleküls, welche die ursprünglich mit Oxarsin (= m-Amino-p-oxyphenyl-arsen-III-oxyd) behafteten SH-Gruppen enthalten, relativ einfach. Ferner gelingt die direkte Oxydation zu Sulfogruppen ohne Erfassung der N-Äthylmaleinimid-blockierten Stellen und damit ihre Abtrennung an Anionenaustauscherharzen und durch Ionophorese.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ellenbogen, E.-Pittsburgh, **The Effect of Liquid Ammonia on Proteins. I. Insulin** (Der Einfluß von flüssigem Ammoniak auf Proteine. I. Insulin). (J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6634, 1955.) (1 S.)

Wird Insulin längere Zeit flüssigem Ammoniak ausgesetzt, so ist dabei keine Änderung seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie auch der biologischen Aktivität festzustellen. Die etwa 60 Wassermoleküle, die auf ein Insulinmolekül bei einem M. G. von 12000 treffen, sind anscheinend so dicht gebunden, daß sie nicht mit dem Lösungsmittel reagieren. Diese Beobachtung führt zu der Schlußfolgerung, daß Wassermoleküle eine wesentliche Rolle bei der Stabilisierung der Proteinstruktur – sei es in Lösung oder im krist. Zustande – spielen, zumal eine ähnliche Bedeutung der Wassermolekeln auch bei kleinen Peptiden aus Aminosäureresten gleicher Konfiguration festzustellen ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Chao, F. Ch. u. H. K. Schachman-Berkeley, Cal., **The Isolation and Characterization of a Macromolecular Ribonucleoprotein from Yeast** (Isolierung

und Charakterisierung eines makromolekularen Ribonukleoproteins aus Hefe). (Arch. Biochem. Biophys. **61**, 220-230, 1956.) (10 ½ S.)

Untersucht wurden Isolierung und Stabilität von großen Teilchen mit einem Sedimentationskoeffizienten von 80 S, die in Hefeextrakten festgestellt wurden. Ihre Zusammensetzung besteht aus mindestens 1,5% des Feuchtgewichtes der Zellen, wovon etwa 50% Ribonukleinsäure sind. Die Analysen ergaben, daß es sich um ein Ribonukleoprotein handelte mit etwa 42% RNS und 58% Protein. Durch Ultrazentrifugierung und Elektronenmikroskopie wurde Homogenität der Teilchengröße festgestellt. Der Durchmesser beträgt etwa 21 mμ.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Malmström, B. G. u. L. E. Westlund-Uppsala, **The Effekt of p_H on the Interaction of Enolase with Activating Metal Ions** (Einfluß des p_H-Wertes auf die Wechselwirkung der Enolase mit aktivierenden Metall-Ionen). (Arch. Biochem. Biophys. **61**, 186-196, 1956.) (11 S.)

Es wird gezeigt, daß die Bestimmung der Enolasen-Aktivität von Warburg und Christian nicht streng gilt. Die mögliche kinetische Bedeutung der Abweichung wird diskutiert. Die Kinetik der Mg^{++}-Aktivierung der Enolase wurde bei verschiedenen p_H-Werten untersucht. Aus den Ergebnissen ist zu schließen, daß unterhalb $p_H = 6{,}8$ das Mg^{++}-Bindungsvermögen der Enolase stark abnimmt. Ferner wurde auch der Zn^{++}-Einfluß bei verschiedenen p_H-Werten durch Gleichgewichtsdialyse bestimmt. Es wird vermutet, daß eine Imidazolgruppe des Histidins an der Bindung des aktivierenden Ions an Enolase beteiligt ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

McLaren u. E. F. Estermann-Berkeley, Cal., **The Adsorption and Reaction of Enzymes and Proteins on Kaolinite. III. The Isolation of Enzyme-Substrate Complexes** (Die Adsorption und Reaktionen von Enzymen und Proteinen auf Kaolinit. III. Die Isolierung von Enzym-Substrat-Komplexen). (Arch. Biochem. Biophys. **61**, 158-173, 1956.) (15 ½ S.)

Bei Verwendung von Kaolinit als Adsorptionsmittel erfolgt die Proteolyse des adsorbierten Substrates vorwiegend über die Bildung eines sehr reaktionsfähigen Enzym-Substrat-Kaolinit-Komplexes und nicht durch das Enzym im gelösten Zustande. Als Substrat fand bei den durchgeführten Untersuchungen Lysozym Verwendung, während Chymotrypsin und Trypsin die Enzyme bildeten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ramachandran, G. N.-Madras, Indien, **Structure of Collagen** (Struktur des Kollagen). (Nature **177**, 710-711, 1956.) (1¼ S.)

Wird nur eine einzige Wasserstoffbrücke zwischen jeweils drei Resten in jeder einzelnen Kette des Drei-Helixmodelles des Kollagens angenommen, so sind zwei Strukturen möglich, nämlich die plus- und die minus-Konfiguration. Ihre Entstehung läßt sich aus der vom Autor früher (Nature **176**, 593, 1955) beschriebenen Struktur durch Drehung der kleineren Helices um ihre eigene Achse je nach dem Vorzeichen des Winkels ableiten. Auf eine Reihe von experimentellen Tatsachen wird hingewiesen, die dem Auftreten der minus-Konfiguration im nativen Kollagen größere Wahrscheinlichkeit zukommen lassen als der Antipode. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mayburg, R. H. u. J. J. Katz-Redlands, Calif. u. Lemont, Ill., **Protein Denaturation in Heavy Water** (Protein-Denaturierung in schwerem Wasser). (Nature, **177**, 629-630, 1956.) (1 S.)

Ovalbumin wurde in 99,6%igem schweren Wasser durch 7-8 molarem Harnstoff denaturiert und der Reaktionsverlauf polarimetrisch verfolgt. Unter diesen Bedingungen war die Denaturierungsgeschwindigkeit deutlich geringer als in normalem Wasser. Die Frage konnte nicht geklärt werden, ob dies auf die Änderungen in der Wechselwirkung zwischen Protein und Lösungsmittel, Protein und Harnstoff oder Lösungsmittel und Harnstoff zurückzuführen ist. Offensichtlich werden aber weitere Untersuchungen in deuterierten Systemen zu einem besseren Verständnis der Rolle der Wasserstoffbrücken bei der Stabilisierung der Proteinkonfiguration führen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wolff, G. H. u. S. Fallab, **Über das Cu^{2+}-Bindungsvermögen von Proteinen.** (Helv. Chim. Acta **39**, 837-840, 1956.) (3½ S.)

Das Bindungsvermögen für Kupferionen wurde unter Anwendung einer früher beschriebenen kolorimetrischen Methode bei einigen Proteinen untersucht. Dabei ergab sich eine Beziehung zwischen Kupfer-Bindungsvermögen und Hydrolysegrad der Gelatine. Diese Relation gestattet Schlußfolgerungen auf Struktur und Chelatbildungseigenschaften der Proteine.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Markham, R.-Cambridge, England, **Recent Views on the Chemical Structure of the Polynucleotides** (Die heutigen Vorstellungen über die chemische Struktur der Polynukleotide). (Biochem. J. **62**, 39 p, 1956.) (1 S.)

Kurzes Übersichtsreferat ohne Literaturangaben. Heute betrachtet man demnach die Nukleinsäuren als lineare Strukturen, die aus – zwischen C′ 3 und C′ 5 durch Phosphodiester-Brücken verknüpften – Nukleosidresten bestehen. Die Anordnung der Basen entlang der Kette bestimmt die Spezifität des Moleküls. Die Kette kann durchaus sehr kurz sein, wie dies z. B. bei der Ribonukleinsäure der Fall ist, aber auch sehr viele Reste enthalten, wie im Falle der Desoxyribonukleinsäure.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wilkins, M. H. F.-London, **Structure of Deoxyribosenucleic Acid and Nucleoprotein and Its Possible Bearing on Protein Synthesis** (Struktur von Deoxyribosenukleinsäure und Nukleoprotein und ihre mögliche Rolle bei der Proteinsynthese). (Biochem. J. **62**, 40 p, 1956.) (⅓ S.)

Kurzes Übersichtsreferat ohne Literaturangaben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Harris, J. I.-Kopenhagen, **Effect of Urea on Trypsin and Alpha-Chymotrypsin** (Einfluß von Harnstoff auf Trypsin und Chymotrypsin). (Nature **177**, 471–473, 1956.) (1½ S.)

Aus den experimentellen Ergebnissen ist zu schließen, daß Trypsin und Chymotrypsin – im Gegensatz zu Ribonuklease – im entfalteten Zustande ihre Aktivität verlieren. Die intra-molekularen kovalenten Bindungen sind zu schwach, um die spezifische geometrische Konfiguration zu stabilisieren, die Voraussetzung für die katalytische Aktivität ist. Für praktische Zwecke läßt sich die

Tatsache ausnützen, daß beide Enzyme in beträchtlichem Maße bei Gegenwart eines Substrates stabil gegenüber der Harnstoffdenaturierung sind. So lassen sich Proteine abbauen, die selbst anfällig gegen die Denaturierung sind, aber deren Proteolyse im nativen Zustande nicht möglich ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ada, G. L. und A. Gottschalk-Melbourne, Australien, **The Component Sugars of the Influenza-Virus Particle** (Die Zuckerkomponenten der Influenza-Virus-Partikel). (Biochem. J. **62**, 686 bis 689, 1956.) (3½ S.)

Die Purin-gebundene Pentose der Nukleinsäure des Influenza-Virus konnte chromatographisch als Ribose identifiziert werden. Der restliche Kohlehydratanteil des Virus besteht aus Galaktose, Mannose, Fucose und Glukosamin. Dieser ist mit einem Polysaccharid kombiniert, das man als den Kohlehydratkörper eines Mucoproteins zu betrachten hat. Obwohl der Anteil der Nichtamino-Zuckerkomponente ziemlich konstant bleibt, variiert die Gesamtmenge aus Nicht- und Aminozuckern ziemlich stark und unabhängig davon. Für die als Wirte in Frage kommenden Zellen ließ sich feststellen, daß sie Mucoprotein mit einem Kohlehydratkörper erzeugen, dessen Zusammensetzung derjenigen des Virus ähnelt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kratky, O., E. Schauenstein, A. Sekora, I. Pilz u. K. Röhsler-Graz, **Vergleichende röntgenographische und ultraviolett-spektrographische Untersuchungen an renaturierten Seiden-Gelen.** (Z. Elektrochem. **60**, 61, 1956.) (6 S.)

In renaturiertem Seiden-Gel lassen sich mit der Methode der Röntgen-Kleinwinkelstreuungsanalyse blättchenförmige Teilchen von 40 Å Dicke in wässrigem oder alkoholischem Medium nachweisen. Dieses Gel zeigt im Gegensatz zur ursprünglichen klaren Lösung eine Blockierung der phenolischen Tyrosin-Dissoziation zu etwa 85%. Diese Parallelität wird gedeutet durch die wichtige Funktion des Tyrosins bei der Bindung der Primärteilchen aneinander, welche seine normale Dissoziation verhindert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fraenkel-Conrat, H. und B. Singer-Berkeley, Calif., **Fractionation and Composition of Crotoxin** (Fraktionierung und Zusammensetzung von Crotoxin). (Arch. Biochem. Biophys. **60**, 64, 1956.) (9½ S.)

Fraktionierung mit Fluorodinitrobenzol und Aminosäureanalyse des Crotoxin werden beschrieben. Crotoxin behält seine neurotoxische und hämolytische Aktivität auch dann noch, wenn drei Aminosäurereste mittels Carboxypeptidase abgespalten wurden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Caspary, E. A.-London, **Studies on the Acetylation of Human Fibrinogen** (Acetylierung von menschlichem Fibrinogen). (Biochem. J. **62**, 507, 1956.) (5 S.)

Fibrinogen wurde acetyliert unter milden Bedingungen bei variierenden p_H-Werten, wobei Stoffe mit wechselnder Zusammensetzung entstanden, deren physikalisch-chemische Eigenschaften denjenigen des nativen Proteins sehr ähnlich waren. Die Gerinnungseigenschaften des Proteins ändern sich mit dem Grade der Substitution. Die Substanz kann nicht mehr durch Thrombin zur Gerinnung gebracht werden, wenn die Zahl der substituierten freien Aminogruppen 35% überschreitet. Acetyliertes Fibrinogen inhibiert die Reaktion zwischen Thrombin und Fibrinogen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gorini, L. und L. Audrain-Paris, **Rélations entre degré de dénaturation et sensibilité à la trypsine de la sérumalbumine. Influence de Ca^{++} et de Mn^{++} et rôle des ponts disulfuric** (Beziehungen zwischen Denaturierungsgeschwindigkeit und Trypsinempfindlichkeit bei Serumalbumin. Einfluß von Ca^{++}- und Mn^{++}-Ionen und Bedeutung der Disulfidbrücken). (Biochem. Biophys. Acta **19**, 289, 1956.) (8 S.)

Disulfidbrücken bilden eines der Hindernisse, die dem Abbau des nicht-denaturierten Serumalbumins durch Trypsin im Wege stehen. Die schwachen Bindungen der nativen Form dieses Proteins hemmen seine Hydrolyse durch Trypsin ebenfalls, da im Laufe einer Hitzedenaturierung, die nach Voraussetzung der Autoren die Disulfidbindungen nicht angreift, die Empfindlichkeit des Serumalbumins gegen Trypsin zunimmt. Ca^{++} und Mn^{++} sind ohne Einfluß auf die Beständigkeit der Disulfidbindungen, doch schützen sie das Serumalbumin vor der Trypsinhydrolyse und der Anfangswirkung der Hitzedenaturierung, indem sie die schwachen Bindungen der nativen Form des Proteins stabilisieren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fraser, R. D. B.-Melbourne, Austr., **Interpretation of Infrared Dichroism in Fibrous Proteins. – The 2 μ-Region** (Deutung des Ultrarot-Dichroismus in Faserproteinen. – Das 2 μ-Gebiet). (J. Chem. Phys. **24**, 89–95, 1956.) (6¼ S.)

Die Zuordnung von Oberwellen- und von Kombinationsbanden, die in den Infrarot-Spektren im Bereiche der Wellenzahlen 4200–5500 auftreten, wird auf der Grundlage von Normalschwingungen einer isolierten CO.NH-Gruppe diskutiert. Ableitung von Beziehungen zwischen dem Grad der molekularen Orientierung der Richtung des Übergangsmomentes und den Extinktionskonstanten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rowen, I. W., R. Brunish und F. W. Bishop-Los Angeles, Calif., **Form and Dimensions of Isolated Hyaluronic Acid** (Form und Dimensionen isolierter Hyaluron-Säure). (Biochim et Biophys. Acta **19**, 480–489, 1956.) (10 S.)

Aus dem Glaskörper gewonnene Hyaluronsäure wurde durch Ultrazentrifugierung, Licht-, Strömungsdoppelbrechung und Elektronenmikroskopie untersucht. Sämtliche Ergebnisse ließen sich durch die Annahme eines asymmetrischen, ungefähr 6000 Å langen Moleküls vom MG $1{,}27 \times 10^6$ deuten, das sich bei der Anwesenheit von Ionen bis auf etwa die Hälfte zusammenziehen kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Blackburn, S. und G. R. Lee-Leeds, England, **The Reaction of Wool Keratin with Alkali** (Die Reaktion von Woll-Keratin mit Alkali). (Biochim. et Biophys. Acta **19**, 505–512, 1956.) (7 S.)

Normale und solche mit siedenden alkalischen Pufferlösungen behandelte Wolle wurde der Aminosäurenanalyse unterworfen. Dabei wurde festgestellt, daß Cystin als einzige Aminosäure unter den angewandten Bedingungen stark angegriffen wurde, während bei Serin und Threonin der Zerstörungs-

grad gering blieb. Für verschiedene unter variierenden Bedingungen mit Alkali behandelte Wollsorten wurde die Bestimmung des Lanthioningehaltes vorgenommen. Es war festzustellen, daß für jeden, während der Einwirkung des Alkali angegriffenen Cystinrest ein Lanthioninrest entstand. Dies zeigt, daß während des Cystinabbaues außer der Lanthioninbildung keine andere Reaktion in wesentlichem Ausmaße stattfindet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tamaki, K. und B. Tamamushi-Tokio, **The Interaction of Gelatin Molecule with Surface Active Ions** (Die Wechselwirkung des Gelatine-Moleküls mit oberflächenaktiven Ionen). (Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 555–559, 1955.) (4 S.)

Die Wirkung von Dodecylamin-hydrochlorid und Natriumdodecylsulfat auf Gelatine wurde bei verschiedenen p_H-Werten der Lösungsmischungen untersucht: einmal durch Bestimmung der mit der Gelatine kombinierten Seifenionen und außerdem durch die Messung der Fließeigenschaften der Lösungsgemische. Die Bedeutung der Meßergebnisse wird diskutiert. Bei Zusatz von Seifenkationen oder -anionen stieg der Viskositätskoeffizient an, der so gut als möglich für den isoionischen Punkt der Gelatinelösung bestimmt wurde. Diese Beobachtung gibt Anlaß zu der Vermutung, daß das gefaltete isoionische Gelatinemolekül bei der Kombination mit jeder der beiden Ionenarten der Seife gestreckt wurde.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Harrington, W. F., P. Johnson und R. H. Ottewill-Cambridge, England, **Bovine Serum Albumin and its Behavior in Acid Solution** (Rinderserumalbumin und sein Verhalten in saurer Lösung). (Biochem. J. **62**, 569–582, 1956.) (13 S.)

Messungen der Fluoreszenzdepolarisation von Konjugaten aus Rinderserumalbumin mit Fluoreszenzfarbstoffen wurden bei variierenden p_H-Werten und Ionenstärken durchgeführt. Bis hinab zum p_H-Wert 1,9 war durch Lichtstreuungsmessungen keine Änderung im Molekulargewicht festzustellen. Wird jedoch der p_H-Wert von 4,0 auf 2,0 erniedrigt, so tritt Quellung und in zunehmendem Maße Asymmetrie des Moleküls auf. Im gleichen p_H-Bereich ergeben sich auch Änderungen von Viskosität, optischer Drehung und Wärmeinhalt der Lösung. Mögliche Modelle zur Erklärung der Abnahme der Relaxationszeit der Rotation werden diskutiert. Ferner werden neue Sedimentationsdaten für das Protein bei neutralen Bedingungen aufgeführt, sowie der von den Autoren ermittelte Molekulargewichtswert von 67 500.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ballard, D. G. H. und C. H. Bamford-Maidenhead, England, **The „Chain-Effect": A Possible Analogue of Enzyme Action** (Der „Ketteneffekt": Ein mögliches Analogon zur Enzymwirkung). (Nature **177**, 477–478, 1956.) (1¼ S.)

Es wird über einen neuen Reaktionstypus berichtet, bei dem die Polymerisation von DL-Phenylalanin durch Polysarcosin (als Dimethylamid) ausgelöst wird. Diese Reaktion klärte einige Grundzüge auf, die möglicherweise von allgemeiner Bedeutung für Reaktionen unter Beteiligung von Polymeren sind, bei denen Enzyme als Katalysatoren wirken. Den die Kettenbildung auslösenden Prozeß kann man sich durch das Wachsen einer polymeren Substanz an der Oberfläche einer anderen in der Lösung vorstellen. Hier liegen Analogien zu heterogenen Reaktionen an Grenzflächen vor.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Edman, P.-Lund, Schweden, **Mechanism of the Phenyl Isothiocyanate Degradation of Peptides** (Mechanismus des Peptidabbaues durch Phenyl-Isothiocyanat). (Nature **177**, 667–668, 1956.) (1 S.)

Die vom Autor früher angegebene Formulierung des Mechanismus des Phenyl-Isothiocyanat-Abbaues der Peptide (Arch. Biochem. **22**, 475, 1949; Acta Chem. Scand. **4**, 283, 1950) wird aufgrund der Ergebnisse neuer Untersuchungen revidiert. Der neue Reaktionsmechanismus erlaubt die Deutung einer Reihe von Diskrepanzen, die von mehreren Bearbeitern festgestellt worden waren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hill, T. L.-Bethesda, Maryland, **Swelling of Protein Molecules in Solution and the α-β-Transformation** (Quellung der Proteinmoleküle in Lösung und der α-β-Übergang). (J. Phys. Chem. **60**, 358–361, 1956.) (3 S.)

Mit Hilfe eines Näherungsverfahrens wird die von Yang und Foster (J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1588, 1954) geäußerte Vermutung theoretisch behandelt, nach der Rinderserumalbumin bei niedrigen p_H-Werten wegen einer α-β-Transformation quellen soll. Die Möglichkeit des Yang-Foster-Mechanismus wird dadurch bestätigt. In ihrer jetzigen Form sagt die Theorie allerdings einen Salzeffekt voraus, dessen Vorzeichen entgegengesetzt dem experimentell gefundenen ist. Es ist zu hoffen, daß dieser Widerspruch durch eine Verfeinerung der Theorie zu klären sein wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Vendrely, C., A. Knobloch und R. Vendrely-Straßburg, **Contribution a l'étude biochimique comparée de diverses désoxyribonucléoprotéines d'origine animale** (Beitrag zur biochemischen Vergleichsuntersuchung verschiedener Desoxyribonukleoproteine tierischen Ursprungs). (Biochim. et Biophys. Acta **19**, 472–479, 1956.) (8 S.)

Untersuchung des DNS- und Argingehaltes von Desoxyribonukleoproteinen verschiedener Herkunft, sowie von isolierten Zellkernen, mit eingehender Diskussion der hier und bei der Betrachtung des Quotienten Argininmoleküle/Phosphoratome gewonnenen Feststellungen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Franklin, R. E. und A. Klug-London, **The Nature of the Helical Groove on the Tobacco Mosaic Virus Particle-X.-Ray Diffraction Studies** (Die Natur der schraubenförmigen Rinne auf den Tabakmosaik-Virus-Teilchen. – Röntgenbeugungs-Untersuchungen). (Biochim. et Biophys. Acta **19**, 403 — 416, 1956.) (14 S.)

Auf dem Röntgen-Faserdiagramm des Tabakmosaik-Virus tritt gewöhnlich eine schraubenartige Rinne auf, durch die verschiedene Aspekte ihre Erklärung finden. Die Rinne folgt dem Verlauf der Protein-Haupt-Helix. Die Form von Rinne und zugehöriger Kante ermöglicht einen hohen Verflechtungsgrad der Nachbarpartikeln. Möglicherweise besteht die Rinne aus einer Reihe von Auswüchsen, von denen jeder einer Proteinsubeinheit entsprechen würde. Daher muß die Oberfläche der Viruspartikeln bedeutend größer sein als die eines glatten Zylinders mit gleichem Durchmesser.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bull, H. B.-Iowa, USA, **Adsorption of Serum Albumin on Glass** (Adsorption von Serumalbumin an Glas). (Biochim. and Biophys. Acta **19**, 464 — 471, 1956.) (7 S.)

Untersuchung der Adsorption von Rinderserum-Albumin an zerstäubtem Pyrexglas in Abhängigkeit von p_H-Wert und Proteinkonzentration bei Ionenstärke 0,05 und 30° C. Berechnet wurden die Spannungen an der Berührungsfläche zwischen Glas und Wasser, sowie die freie Energie der Adsorption für Rinderserumalbumin an Glas bei einem p_H-Wert von 4,66.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Taylor, J. F. u. C. Lowry-St. Louis, Mo., **The Molecular Weights of Some Crystalline Enzymes from Muscle and Yeast. I. Aldolase and D-Glyceraldehyde-3-Phosphate Dehydrogenase** (Die Molekulargewichte einiger kristallisierter Enzyme aus Muskel und Hefe. I. Aldolase und D-Glyceraldehyd-3-Phosphat-Dehydrogenase). (Biochim. Biophys. Acta **20**, 109–115, 1956.) (6¾ S.)

Keller, P. J., C. Lowry u. J. F. Taylor-St. Louis, Mo., **The Molecular Weights of Some Crystalline Enzymes from Muscle and Yeast. II. Phosphoglucomutase** (Die Molekulargewichte einiger kristallisierter Enzyme aus Muskel und Hefe. II. Phosphoglucomutase). (Biochim. Biophys. Acta **20**, 115 bis 117, 1956.) (1½ S.)

Die Molekulargewichte von vier kristallisierten Enzymen wurden bestimmt aus Messungen der Sedimentations- und Diffusionskonstanten, sowie des partiellen spezifischen Volumens. Dabei ergaben sich folgende Werte:

a) Für Enzyme aus Ratten-Muskeln:	
Aldolase	149000
D-Glyceraldehyd-3-Phosphat-Dehydrogenase	120000
Phosphoglucomutase	74000
b) Für Enzyme aus Hefe:	
D-Glyceraldehyd-3-Phosphat-Dehydrogenase	122000

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lauffer, M. A., D. Trkula u. A. Buzzell-Pittsburgh, Pa., **Mechanism of Inactivation of Tobacco Mosaic Virus by X-rays** (Mechanismus der Inaktivierung des Tabakmosaik-Virus durch Röntgenstrahlen). (Nature **177**, 890, 1956.) (1¼ S.)

Nukleinsäuren, die aus stark bestrahltem Tabakmosaik-Virus isoliert werden, besitzen geringere Viskosität und somit eine geringere durchschnittliche Teilchenlänge als die aus unbestrahltem Virus. Folglich werden durch die Röntgenbestrahlung die Nukleinsäurestäbchen gespalten. Dieser Prozeß muß innerhalb des Virus erfolgen; denn stark bestrahlter Virus besitzt annähernd die gleiche Sedimentationsgeschwindigkeit und die gleiche Viskosität, auch das elektronenmikroskopische Bild ändert sich nicht gegenüber dem nicht bestrahlten. Dies bedeutet, daß die biologische Aktivität des TMV lediglich von der physikalischen Unversehrtheit der Nukleinsäure abhängt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mathews, M. B.-Chicago, Ill., **The Molecular Weight of Sodium Chondroitin Sulfate by Light Scattering** (Die Bestimmung des Molekulargewichts von Natrium-Chondroitin-Sulfat durch Lichtstreuung). (Arch. Biochem. Biophys. **61**, 367–377, 1956). (10½ S.)

Das Molekulargewicht von Natrium-Chondroitinsulfat (NCS) aus Rinderknorpel wurde zu 50000 bestimmt, wobei das Präparat monodispers erschien. Die mögliche physiologische Bedeutung der Existenz von NCS in verschiedenen Molekulargewichtszuständen wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Stacy, C. J. u. J. F. Foster-Lafayette, Indiana, **Flow Birefringence Behavior of Some Amylopectins and Limit Dextrins** (Strömungsdoppelbrechung einiger Amylopektine und Grenzdextrine). (J. Polymer Sci. **20**, 67–74, 1956.) (7½ S.)

Beschreibung des Strömungsdoppelbrechungsverhaltens einiger Amylopektine und ihrer Grenzdextrine. Qualitativ läßt sich zeigen, daß der Auslösungswinkel relativ unabhängig vom Strömungsgradienten ist. Die Doppelbrechungskurven zeigen bezeichnenderweise ein Sättigungsverhalten. Mögliche Erklärungen für das beobachtete Verhalten werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Peacocke, A. R. u. J. N. H. Skerrett-Birmingham, **The Interaction of Aminoacridines with Nucleic Acids** (Die Wechselwirkung der Aminoacridine mit Nukleinsäure). (Trans. Far. Soc. **52**, 261, 1956.) (19 S.)

Durch eine spektralphotometrische Methode und Gleichgewichtsdialyse wurde die Wechselwirkung von Proflavin (2,8-Diaminoacridinsulfat) mit Desoxyribonukleinsäure sowie ihrem und dem Natriumsalz der Ribonukleinsäure untersucht. Im p_H-Intervall 3,7–7,4 war starke p_H-unabhängige Farbstoffbindung festzustellen, die mit steigender Natriumkonzentration abnahm. Die maximale Bindung an der DNS entsprach einem elekrisch neutralen Komplex, und der Verlauf der Bindungskurve deutet darauf hin, daß zunächst einige Proflavin-Moleküle mit DNS-Teilen, aber das weitere Proflavin als Aggregate gebunden wurden. Die sterischen Faktoren werden diskutiert, sowie die Bedeutung dieser Untersuchungen für die bakteriostatische Wirkung der Acridine.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Imahori, K.-Tokio, **The Structure of Surface-denatured Protein. VII. The Activity and the Shape of the Surface-denatured Pepsin-Molecule** (Die Struktur des oberflächendenaturierten Pepsin-Moleküls). (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 172–173, 1956.) (2 S.)

Molekulargewicht, Größe und Gestalt des Pepsin-Moleküls wurden an den Substraten bei den p_H-Werten 2 und 3 bestimmt. Bei $p_H = 3$, seinem isoelektrischen Punkte, ergab sich annähernd kugelförmige, bei $p_H = 2$ dagegen ziemlich gestreckte Molekülgestalt. Letztere erwies sich als weit weniger aktiv als die Kugelform.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Aoki, K. u. J. Hori-Nagoya, Japan, **Interaction between Surface Active Agents and Proteins. I. Precipitation Formed by Mixing Sodium Alkyl Sulfates and Egg Albumin** (Wechselwirkung zwischen oberflächenaktiven Agenzien und Proteinen. I. Fällungen durch Mischung von Natrium-Alkylsulfaten und Ovalbumin). (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 104–110, 1956.) (6 S.)

Die Fällungsreaktionen zwischen Natriumdodecylsulfat, Natriumoctylsulfat oder Natrium-

butylsulfat und Ovalbumin wurden untersucht. Im Gegensatz zu den beiden übrigen Fällen trat beim Natriumbutylsulfat keine augenblickliche Ausflockung bei der Mischung der Lösungen ein. Durch Vergleich der Fällungskurven jener Systeme läßt sich feststellen, daß diese beiden Seifen in der Gegend des Proteinüberschusses einen Komplex der Formel AD_{40} (A = Albumin, D = Seife) bilden; so läßt sich schließen, daß keine Differenz im Reaktionsvermögen der Dodecyl- und Octylseifen gegenüber dem Ovalbumin vorliegt. Andererseits aber stimmen die Fällungskurven nicht mehr in dem Gebiet überein, wo Wiederauflösung des Niederschlages eintritt. Dies bedeutet, daß beide Seifen hinsichtlich der zur Auflösung notwendigen Kräfte Unterschiede aufweisen müssen.

Auf elektrophoretischem Wege wurde gefunden, daß der Komplex sich in der trüben Flüssigkeit bildet, die nach der Zentrifugierung über dem Niederschlag steht; ebenso entsteht er in durchsichtigen Lösungen, in denen wegen ihrer Zusammensetzung noch keine Fällung eintreten kann.

Im Gegensatz zum Falle des Ovalbumins tritt bei großem Überschuß an Serumalbumin im System mit der Dodecylverbindung in einem bestimmten Gebiete keine Fällung ein.

Für Dodecyl- und für Octylsulfat wurde auch die Erniedrigung der kritischen Mizellen-Konzentration in Abhängigkeit von der Konzentrationszunahme der Pufferlösung gemessen. Diese hängt allein von der Ionenstärke derjenigen Pufferlösung ab, in der die Seife gelöst ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kimmel, J. R., E. O. P. Thompson und E. L. Smith-Salt Lake City, **Crystalline Papain. V. Cysteic Acid and Cysteic Acid Peptides from Oxidized Papain** (Cysteinsäure und Cysteinsäure-Peptide von oxidiertem Papain). (J. Biol. Chem. **217**, 151–159.) (8½ S.)

Der Cysteinsäuregehalt von oxydiertem Papain wird durch Chromatographie des Hydrolysates an Dowex 50 bestimmt. Es werden 6 Cystin-Reste/mol Enzym gefunden. Mittels Ionophorese und Chromatographie konnten folgende Peptide abgetrennt und untersucht werden:

$Asp.CySO_3H$, $CySO_3H.Asp$, $Ser.CySO_3H$, $CySO_3H.Gly$, $CySO_3H.Gly.Asp.$, $Val.CySO_3H.$, $Gly.(Pro.CySO_3H)$.

W. Stamm (Basel)

Goodman, A., R. M. Weil und K. G. Stern-Brooklyn, N.Y., **On the Mechanism of Dextran Formation. Chromatographic Studies with C^{14} labeled Sugars** (Zum Mechanismus der Dextranbildung. Chromatographische Untersuchungen mit C^{14} markierten Zuckern). (J. Biol. Chem. **217**, 977, 1955.) (12½ S.)

Die Arbeit will zum Mechanismus der Dextransynthese durch Dextransucchrase (von L. mesenteroides) einen Beitrag liefern.

Das Schema der enzymatischen Umlagerung von Sucrose zu Dextran nach Hehre besagt, daß eine initiale Spaltung des Substrates in Fructose und einen Glycosylrest geschieht. Letzterer legt sich dann an Glucose am nicht-reduzierenden Ende der Dextrankette an. In diesem Schema ist aber die Bildung freier Glucose nicht erklärt, vielmehr wird sie als Verunreinigung des Enzympräparates angesehen. Die in dieser Arbeit vorliegenden Experimente zeigen nun, daß die Glucose ein Nebenprodukt des Prozesses ist. Dies wird folgendermaßen erklärt: das Glycosylradikal entsteht, um sich an Sucrose oder die wachsende Dextrankette anzulagern. Ein kleiner Teil dieser Radikale aber soll mit Wasser als Acceptor stabile Glucose bilden.

W. Stamm (Basel)

Varga, L.-Boston, **Studies on Hyaluronic Acid Prepared from the Vitreous Body** (Untersuchungen an der Hyaluronsäure von Glaskörpern). (J. Biol. Chem. **217**, 651–658, 1955.) (7½ S.)

Es werden Diffusions-, Sedimentations- und Leitfähigkeitsmessungen an Hyaluronsäure durchgeführt, die aus Glaskörpern von Stieren gewonnen wurde.

Folgende Angaben wurden erhalten: Sedimentationskonstante = 2,8 *S*, Diffusionskonstante $D = 2{,}31 \times 10^{-7}$ und partielles spezifisches Volumen $V = 0{,}66$ ml/g. Aus den Daten wurde errechnet: $M = 86\,600$, Teilchenlänge $L = 900$ Å und Teilchendurchmesser $d = 14{,}5$ Å.

W. Stamm (Basel)

b) Synthetische Makromoleküle

Varadaiah, V. V.-Hyderabad, Indien, **Light Scattering and Viscosity Studies of Polyvinyl Acetate Solutions** (Lichtstreuungs- und Viskositätsuntersuchungen an Polyvinylacetatlösungen). (J. Polymer Sci. **19**, 477–484, 1956.) (7¼ S.)

Eine selbstgebaute photoelektrische Lichtstreuungsapparatur wurde zur Bestimmung der Molekulargewichte von Polyvinylacetat-Fraktionen verwendet. Bis hinauf zu Molekulargewichtswerten von 477000 ergab sich Übereinstimmung mit den aus Viskositätsdaten ermittelten Werten. Es wurde gefunden, daß die Längen der Polyvinylacetat-Moleküle, die durch die Dissymmetriemethode bestimmt wurden, viel kleiner als die mit der Fox-Flory-Beziehung aus Viskositätsdaten ermittelten sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.

Moore, L. D.-Kingsport, Tennessee, **Light Scattering by Solutions of Polyethylene in 1-Chloronaphthalene** (Lichtstreuung durch Polyäthylenlösungen in 1-Chloronaphthalin). (J. Polymer Sci. **20**, 137–153, 1956.) (17 S.)

Der Umbau eines Brice-Phoenix-Lichtstreuungsphotometers für die Verwendungsmöglichkeit bei höheren Temperaturen wird beschrieben. Handelsübliche Polyäthylene von 4 verschiedenen Quellen wurden mit diesem Instrument untersucht, und es wurden bei diesen Proben größte Dissymmetrien der Streuung angetroffen. Weiter wurde festgestellt, daß diese Polyäthylene je nach der Herkunft auffallend verschiedene Lichtstreuungseigenschaften hatten. Im allgemeinen unterstützen die erhaltenen Resultate die neuen Theorien von Roedel und Beasley über den Mechanismus von „langkettiger" Verzweigung und seinen Einfluß auf die Molekulargewichtsverteilung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lazare, L., B. S. Sundheim u. H. P. Gregor-New York, **A Model for Cross-Linked Polyelektrolytes** (Ein Modell für verzweigte Polyelektrolyte). (J. Phys. Chem. **60**, 641–648, 1956). (7 S.)

Die Quellung eines verzweigten Polyelektrolyten wird vom Gesichtspunkt eines nicht-idealen Membrangleichgewichts aus behandelt. Zusätzlich zu den osmotischen Effekten und Einschränkungen wegen der Verzweigungen wird der Einfluß der

Ladung der Netzstruktur auf das Quellungsgleichgewicht berücksichtigt. Für typische Werte der Parameter des Systems werden Zahlen gegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Amaya, K. u. R. Fujishiro-Kobe, Japan, **Heats of Dilution of Polystyrene Solutions** (Verdünnungswärmen von Polystyrollösungen). (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 270–275, 1956.) (5 ½ S.)

Beschreibung eines Kalorimeters, das die Messung von Temperaturdifferenzen bis herab zu $0{,}5 \times 10^{-6}$ °C gestattet. Mit dieser Apparatur wurden die Verdünnungswärmen für drei verschiedene Polystyrollösungen bestimmt und aus den Werten die Parameter für die Wechselwirkung abgeleitet. Die μ-Werte waren negativ für die Toluol- und die Chloroformlösung; der Absolutbetrag war in beiden Fällen groß. Für die Lösung in Äthylbenzol ergab sich der Wert $\mu = 0$. Für die entsprechenden Lösungen der Monomeren wurden ebenfalls die Mischungswärmen bestimmt; dabei ergab sich das gleiche Vorzeichen für die Parameter wie bei den Lösungen der Polymeren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nakagaki, M. u. A. Shimazaki-Osaka, Japan, **Colloid Chemical Studies on Starching Materials. I. Structural Viscosity of Poly-vinyl Alcohol Solution** (Kolloid-chemische Untersuchungen an versteifenden Substanzen. I. Strukturviskosität einer Polyvinylalkohollösung). (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 61–63, 1956.) (3 S.)

Die Strukturviskosität wäßriger Lösungen von Polyvinylalkohol wurde bestimmt. Dabei ergab sich eine lineare Beziehung zwischen der relativen Viskosität und dem reziproken Werte der Fließgeschwindigkeit. Die Newtonsche Viskosität dieser Lösungen ist im untersuchten Bereiche konzentrationsunabhängiger. Vergleicht man die Eigen(= „intrinsic")-Viskosität der Proben der gleichen Polymerisation miteinander, so zeigen die vollständig verseiften einen kleineren Wert als die nur teilweise angegriffenen. Dies läßt sich durch die Abnahme der Molekülausdehnung erklären, die durch die starke intramolekuläre Wechselwirkung der OH-Gruppen bedingt ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Murakami, H.-Osaka, **On the Molecular Relations of Polypeptides of Alanine. II.** (Über die molekularen Größen der Polypeptide des Alanin. II.). (Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 583–587, 1955.) (2 S.)

Entwicklung einer Methode zur Berechnung der molekularen Rotation für die Polypeptide des Alanin im völlig gestreckten Zustand bei Voraussetzung völliger Starre.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tadokoro, H., S. Seki und I. Nitta-Osaka, **The Crystallinity of Solid High Polymers. I. The Crystallinity of Polyvinyl Alcohol Films** (Der Kristallbau fester Hochpolymerer. I. Der kristalline Aufbau von Polyvinyl-Alkohol-Filmen). (Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 559–564, 1955.) (5¼ S.)

Für vier verschiedene Proben von PVA-Filmen wurden die Dichten, Wasserdampfsorption und die Ultrarot-Absorptionsspektren ermittelt. Die einzelnen Proben bestanden aus dem gleichen Präparat, aber wurden verschiedenen Erhitzungsgraden unterworfen. Bei der Untersuchung ergab sich die Feststellung, daß die 8,74 μ-Bande durch die Kristallisation beeinflußt wird. Die Ergebnisse werden diskutiert. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Onyon, P. F.-Maidenhead, Berks., **The Polymerization of Acrylonitrile in Dimethylformamide** (Die Polymerisation von Acrylnitril in Dimethylformamid). (Trans. Far. Soc. **52**, 80, 1956.) (8½ S.)

Bei der durch dilatometrische und viskosimetrische Messungen verfolgten photosensibilisierten Polymerisation von Acrylnitril in Dimethylformamid wird für 25° eine Polymerisationsgeschwindigkeit gefunden, die proportional $AI^{0{,}59}(M)^{1{,}34}$ ist, wobei (M) die monomere Molarität, A eine von der Konzentration an Sensibilisator abhängige Konstante und I die Lichtintensität ist. Ein gemessener viskosimetrischer Nacheffekt erschwert die Aufstellung genauer Konstanten für die Ausbreitungs-(k_p) und Abbruchsgeschwindigkeit (k_t). $k_p k_t^{-1/2}$ wird mit 0,038 für 25° und die Aktivierungsenergie mit etwa 5 kcal/Mol angegeben.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Jeppesen, M. A.-Brunswick, Maine, **Raman Spectra of Monomeric and Polymeric Allyl Diglycol Carbonate** (Raman-Spektrum von monomerem und polymerem Allyldiglykolkarbonat). (J. Polymer Sci. **19**, 331, 1956.) (6 S.)

Allyldiglykolkarbonat ist ein farbloser, flüssiger Ester, der mit einem Polymerisationskatalysator zu dem Kunststoff CR-39 polymerisiert. Ein Vergleich der Raman-Spektren des monomeren und des dimeren Esters zeigt, daß bei der Polymerisation fast alle ungesättigten Doppelbindungen polymerisiert werden.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Kaichi, S.-Hamamatsu, Japan, **Some Considerations of Suspension Polymerisation of Minute Droplets** (Einige Betrachtungen zur Suspensionspolymerisation kleiner Tröpfchen). (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 241, 1956.) (5 S.)

Eine theoretische Abhandlung über das Problem der Suspensionspolymerisation unter der Annahme, daß das Tropfenvolumen ständig verkleinert werden möge. Ein solches System strebt dabei einen Zustand zu, bei welchem Polymerisationsgrad und Reaktionsgeschwindigkeit größer sind als im Anfangszustand. Auf dieser Basis kann auch die charakteristische Erscheinung der durch öllösliche Initiatoren beschleunigten Emulsionspolymerisation verstanden werden.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Takebayashi, M. u. Y. Ito-Osaka, **Copolymerisation of Optically Active Ethyl 2-Methyl-2-ethyl-2-butenoate with Vinyl Acetate** (Copolymerisation von optisch aktivem Äthyl-2-Methyl-2-Äthyl-2-Butenat mit Vinylacetat). (Bull Chem Soc. Japan, **29**, 287, 1956.) (½ S.)

Um den sterischen Effekt bei der Radikalpolymerisation zu studieren, wurde das Racemat des Äthyl-2-Methyl-2-Äthyl-2-Butenats dargestellt und die +Form mit Brucin gewonnen. Bei der Copolymerisation mit Vinylacetat in Gegenwart von Benzolperoxyd zeigte sich, daß die +Form um das 1½fache reaktionsfähiger ist als das Racemat, weil bei diesem der sterische Effekt die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflußt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Katchalski, E., M. Gehatia u. M. Sela-Rehovot (Israel), **Weight Distribution of Linear and Multichain Polyamino Acids. Statistical Analysis** (Gewichtsverteilung linearer und vielkettiger Polymerer. Statistische Analyse). (J. Am. Chem. Soc. **77**, 6175, 1955). (8 S.)

Die statistische Analyse der Molgewichtsverteilung linearer Polyaminosäuren führt zu den gleichen Ergebnissen wie ein kinetisch abgeleiteter Ansatz. Bei mehrkettigen Aminosäuren kann nach der gleichen statistischen Methode vorgegangen werden, wobei sich herausstellte, daß bei einem mehr funktionellen Initiator der Polymerisationsreaktion (N-Carboxy-α-Aminosäureanhydride) und Abwesenheit von Abbruchsreaktionen eine scharfe Molgewichtsverteilung resultiert.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Kern, W., R. Munk, A. Sabel und K. H. Schmidt-Mainz, **Lineare Polyester mit alkoholischen Endgruppen und deren Bestimmung** (Makromol. Chem., **17**, 201, 1956). (18 S.)

Die Autoren beschreiben die Herstellung von linearen Bernsteinsäure-1.6-Hexandiol-Polyestern mit alkoholischen Endgruppen und einem Molekulargewicht bis zu 3000 und von höhermolekularen Polyestern mit überwiegend alkoholischen Endgruppen.

Mit Phenylisocyanat bilden die Produkte Polyesterdiurethane.

Das Molekulargewicht kann bei Produkten mit einem Molgewicht bis zu etwa 10000 durch Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl hinreichend genau ermittelt werden. Die Polyesterurethane lassen sich mit verd. Säuren vollständig hydrolysieren, wobei Anilin gebildet wird, das in einen Azofarbstoff umgewandelt wird, der photometrisch quantitativ bestimmt werden kann. Nach dieser Methode wurden Endgruppenmolekulargewichte bis zum Molgewicht 8.10^4 bestimmt.

A. Giller (Wiesbaden)

Kern, W., W. Herold und B. Scherhag-Mainz, **Polyvinylsulfonsäure als Katalysator hydrolytischer Reaktionen** (Makromol. Chem., **17**, 231, 1956.) (10 S.)

Polyvinylsulfonsäure (PVS) wird von β-Cl-Äthansulfosaurem-Na ausgehend durch Salzsäureabspaltung und durch Polymerisation des resultierenden Vinylsulfonsaurem-Na (VS-Na) hergestellt. Die Polymerisation des VS-Na läßt sich durch Peroxyde, UV-Strahlen und γ-Strahlen auslösen.

Das Dissoziationsverhalten des PVS wurde elektrometrisch untersucht und mit dem der Schwefelsäure und der Polyacrylsäure verglichen. Die Ergebnisse werden an Hand der Henderson-Hasselbach-Gleichung diskutiert.

Die PVS ist eine polybasische Säure, die in ihrer Stärke mit der Schwefelsäure vergleichbar ist. Sie zeigt in wäßriger Lösung die typischen Eigenschaften eines Polyelektrolyten. Es wird eine besondere Struktur der H^+-Wolken um die polyvalenten Anionen angenommen und vermutet, daß in verd. Lösungen der PVS in der Nähe der Polyanionen eine hohe H^+-Konzentration herrscht. Man erwartete deshalb besondere katalytische Effekte der PVS auf die Hydrolyse von Polypeptiden.

Während Rohrzucker durch PVS genau so schnell gespalten wird wie durch Schwefelsäure, werden Peptide und Proteine durch PVS etwa 3 bis 5mal schneller gespalten, wobei die Aufspaltung bis zu den Aminosäuren geht.

A. Giller (Wiesbaden)

Freudenberg, K.-Heidelberg, **Lignin im Rahmen der polymeren Naturstoffe.** (Angew. Chem. **68**, 84, 1956.) (8½ S.)

Der Verfasser bespricht die wichtigsten Ergebnisse seiner Arbeiten über den Aufbau der Zellulose, die Stärke und die Catechin-Gerbstoffe. Die Bildung von Lignin durch Dehydrierungs-Kondensation sekundärer, aus Coniferylalkohol entstandener Bausteine und die Entstehung des Lignins in der Pflanze im Zusammenhang mit der Bildung des Holzes wird eingehend beschrieben.

A. Giller (Wiesbaden)

Kern, W., R. Munk und K. H. Schmidt-Mainz, **Lineare Polyester mit Carboxylendgruppen und deren Bestimmung** (Makromol. Chem., **17**, 219, 1956.) (12 S.)

Das Molekulargewicht von Bernsteinsäure-1.6-Hexandiol-Polyestern mit Carboxylendgruppen kann durch Titration der Carboxylgruppen bestimmt werden.

Es wurde versucht, die Carboxylgruppen mit Phenylisocyanat (PIC) zur Reaktion zu bringen. PIC, in einem indifferenten Lösungsmittel auf den Polyester zur Einwirkung gebracht, bewirkt eine Kettenverlängerung. Es entstehen Polyester-Dikarbonsäureanhydride. Diese reagieren in Lösung mit Anilin. Die Anhydridgruppen bilden dabei je eine Anilid- und eine freie Carboxylgruppe. Bei der Umsetzung der Polyester-Dikarbonsäuren in PIC-Lösung mit Pyridin als Katalysator können alle Carboxylendgruppen mit PIC zur Reaktion gebracht werden. Die Endgruppen können nach der Totalhydrolyse photometrisch bestimmt werden. (Vgl. vorstehend referierte Arbeit.)

An den Lösungen der Polyester wurden viskosimetrische Messungen durchgeführt und die Beziehungen zwischen Molgewicht und Viskositätszahl untersucht.

A. Giller (Wiesbaden)

Hauptschein, M. u. J. M. Lesser-Philadelphia, **The Copolymerization of Highly Fluorinated Olefins with Ethylene Oxide** (Die Mischpolymerisation von hochfluorierten Olefinen mit Äthylenoxyd). (J. Amer. Chem. Soc., **78**, 676, 1956.) (4 S.)

Perfluorpropen und Trifluorchloräthylen wurden mit Äthylenoxyd durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht oder durch Initiierung mit di-t-Butylperoxyd (DTBP) mischpolymerisiert. Vinylidenfluorid läßt sich bei Verwendung von DTBP als Initiator nicht mit Äthylenoxyd mischpolymerisieren, dagegen wird der Umsatz zum Vinylidenfluoridhomopolymeren durch die Gegenwart von Äthylenoxyd wesentlich erhöht.

Perfluorpropen und Vinylidenfluorid reagieren in Gegenwart von DTBP mit Äthyläther und bilden Telomere.

A. Giller (Wiesbaden)

Champetier, G. u. J. Khaladji-Paris, **Préparation de polyamides sulfurés** (Herstellung von sulfurierten Polyamiden). (Bull. Soc. Chim. France, 1623, 1955.) (7¼ S.).

Aus β-Amino-äthylthiokarbonsäuren (I), bis -[(N-β-thioäthyl)-w-aminoundekansäure] (II) und dem Sebacat des β, β'-Diäthylammoniumdisulfids wurden durch thermische Polymerisation schwefelenthaltende Polyamide hergestellt. Untersucht wurde die Geschwindigkeit der Polykondensation in Abhängigkeit von der Temperatur. Dipolyamide können unterhalb 185° C gebildet werden, in diesem Fall verläuft die Reaktion aber sehr langsam. Die Polymeren mit linearer Struktur können versponnen werden, die Thioäthergruppen in der makro-

molekularen Kette enthalten, und auch die Mischpolymerisate aus I und II, deren Ketten nur durch eine kleine Anzahl Disulfidbrücken verbunden sind.

A. Giller (Wiesbaden)

Price, Ch. C., M. Osgan, R. E. Hughes u. Ch. Shambelan-Philadelphia, **The Polymerization of l-Propylene Oxide** (Die Polymerisation des l-Propylenoxyds). (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 690, 1956.) (½ S.)

Bei der Polymerisation von l-Propylenoxyd mit KOH oder einem Eisenchlorid-Propylenoxyd-Komplex als Katalysator entstanden kristalline, optisch aktive Polymere mit verschieden hohem Molekulargewicht und in letzterem Falle auch amorphe, inaktive polymere Produkte. Aus racemischen Monomeren entstand bei Verwendung des Eisenkatalysators außer amorphen Polymerisationsprodukten auch inaktives kristallines Polymer, von dem angenommen wird, daß es aus Molekülen mit durchweg d- oder l-Konfiguration aufgebaut ist.

Es wird hervorgehoben, daß der Polymerisationskatalysator die Konfiguration der asymmetrischen Zentren in der Kette des Polymeren wesentlich beeinflussen kann.

A. Giller (Wiesbaden)

Dole, M.-Evanston, Ill., **The Melting Range of Semicristalline Polymers and Copolymers** (Der Schmelzbereich von teilkristallinen Polymeren und Mischpolymeren). (J. Polymer Sci. **19**, 347–352, 1956). (5½ S.)

Auf Grund der Diskussion des Einflusses der Oberflächenspannung kleiner Kristallite auf den Schmelzpunkt teilkristalliner Polymerer wird folgende Gleichung entwickelt und am Beispiel des Polyäthylenterephthalates geprüft.

$$\ln \frac{T_m}{T_0} = \frac{6\gamma}{\varrho \varsigma \Delta H_f} \frac{N_A - 1}{N_A + 1}$$

γ = Oberflächenspannung
ς = Kristallitlänge
ϱ = Dichte
T_m = °K exp. Schmelzpunkt
T_0 = Schmelzp. des reinen Polymeren
ΔH_f = Schmelzwärme
N_A = Molenbruch der krist. Einheiten

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Flory, P. J., u. A. D. McIntyre-Ithaca, N. Y. **Mechanism of Crystallisation in Polymers** (Der Kristallisationsmechanismus in Polymeren). (J. Polymer Sci. **18**, 592–594, 1955.) (2½ S.)

Von Polydecamethylensebacat ($M \simeq 10^4$, F = 80° C) wird die Abhängigkeit der Anzahl und des Radius der Sphärolithe von der Kristallisationstemperatur polarisationsoptisch von 67,1 bis 72° C gemessen und in einem Diagramm dargestellt. Je niedriger die Kristallisationstemperatur, um so größer ist die Zahl und der Radius der Sphärolithe. Ihre Wachstumsgeschwindigkeit k_g und Keimbildungsgeschwindigkeit k_n ist bei jeder Temperatur konstant und von der Probendicke unabhängig. $k_n^3 k_g$ ist gleich der dilatometrischen Kristallisationsgeschwindigkeit. Die Temperaturkoeffizienten von k_g und k_n sind fast gleich. Das Wachstum der Sphärolithe wird durch die Sekundärkeimbildung an ihrer Oberfläche bestimmt. Dort ist die Keimbildungsenergie geringer als in der homogenen Phase, so daß sich neue Kristallkeime vorwiegend an der Oberfläche ausbilden. Infolge der Verknäuelung der Moleküle bleiben sie klein und sind von einheitlicher Größe. Das mag eine Erklärung für die interkristallinen Periodizitäten sein, die bei der Röntgenkleinwinkel-Untersuchung kristalliner Polymerer gefunden wird.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Hermans, P. H.-Utrecht, **Intramolecular Hydrogen Bonds in Certain Cyclic Polyamides** (Zwischenmolekulare Wasserstoffbindungen in gewissen zyklischen Polyamiden). (Nature **177**, 128, 1956.) (¾ S.)

Die Hydrolyse der folgenden Polyamide in 25% wässriger Salzsäurelösung bei 110° C ist pseudomonomolekular und die Konstanten betragen:

			h^{-1}	Löslichk. %
Caprolactam,	dimer	zyklisch	0,025	0,1
	trimer	„	0,21	0,93
	tetramer	„	0,15	0,04
Nylon 6.6	monomer	„	0,34	2,35
ε-Caprolaktam	oligomer	„	>2	320
ε-Aminocaprons.	„	linear	0,34	—

Der Unterschied der Reaktionsfreudigkeit und Löslichkeit wird sterisch erklärt. Je mehr zwischenmolekulare Brückenbindungen vorhanden sind, um so stabiler ist das Molekül.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Hermans, P. H.-Utrecht, **Constitution of Cyclic Polyamides Isolated from Nylon 6 Polymer** (Die Konstitution zyklischer Polyamide aus hydrolysiertem Nylon 6). (Nature **177**, 126–127, 1956.) (¾ S.)

Hydrolysiert man zyklisches ε-Caprolaktam (Nylon 6) bei 110° C in 25% HCl, so erhält man als erstes Zwischenprodukt die entsprechenden Linearpolymere. Das wird papierchromatographisch am Beispiel des Di-, Tri- und Tetrameren gezeigt.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Brown, C. J., A. Hull u. P. V. Joule, **Constitution of the Cyclic Polyamides Isolated from Nylon 66 Polymers** (Die Konstitution der aus Nylon 66 isolierten zyklischen Polyamide). (Nature **177**, 128, 1956). (¾ S.)

Aus der Polyhexamethylenadipinamid – (Nylon 66) – Schmelze sublimiert im Vakuum ein weißes Pulver ab, dessen Schmelzpunkt zu F = 249–51° C bestimmt wurde. Eine gleiche Substanz erhält man durch eine längere Heizwasserextraktion. Durch Umkristallisieren erhält man zwei Substanzen, die als das monomere und dimere zyklische Hexamethylenadipinamid identifiziert wurden.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Harris, F. E.-Cambridge, Engl., **Equilibrium Distribution of Molecular Weights in Noncyclic Polymerizations** (Die Gleichgewichtsverteilung der Molekulargewichte in nichtzyklischen Polymerisaten). (J. Pol. Sci. **18**, 351–357, 1955.) (7 S.)

In dieser theoretischen Arbeit wird davon ausgegangen, daß die Molekulargewichtsverteilung im Gleichgewicht von nicht-zyklischen Polymeren von der freien Energie der Moleküle in der Lösung und der Kombinationsfähigkeit der polymerisierbaren Gruppen abhängt. Es wird dann gezeigt, daß die mit Hilfe der Theorie der idealen Lösung oder der Flory-Hugginssschen Theorie erhältliche Molekulargewichtsverteilungsfunktion von Flory und Stockmayer nur bei geringen Abweichungen vom idealen Zustand gilt. Berechnet man die Ver-

teilung mit Hilfe des Guggenheimschen Ausdruckes der freien Mischungsenergie von Polymeren, so weicht das Ergebnis erheblich von dem Resultat aus der idealen Lösungstheorie ab. Hieraus wird geschlossen, daß größere Abweichungen vom idealen Verhalten die Molekulargewichtsverteilung wesentlich beeinflussen.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Verplanck, V. u. H. G. Cassidy-NewHaven, Conn., **Electron Exchange-Polymers. V. Hydroqinone-Formaldehyd Polymers** (Elektronenaustauschende Polymere. V. Hydrochinon-Formaldehyd Polymere). (J. Polymer Sci. **19**, 307–310, 1956.) (4 S.)

Verschiedene Hydrochinon-Formaldehyd-Polymere werden hergestellt und auf ihre Oxydations- und ihre Reduktionseigenschaften untersucht. Dabei zeigt sich, daß diese Polymeren gegen Alkali und Oxydationsmittel unbeständig sind, was mit den Ergebnissen von G. Manecke übereinstimmt. Auch die Polymeren, die aus kommerziellen (sulfonierten) Phenol-Formaldehyd-Ionenaustauscher-Harzen hergestellt wurden, sind gegen Oxydationsmittel, z. B. Jod, unbeständig.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Ballantine, D. S., A. Glines, D. J. Metz, J. Behr, R. B. Mesrobian u. A. J. Restaino-Brooklyn, **G Values of Gamma-Ray Initiation of Vinyl Polymerization and Their Relation to Graft Copolymer Formation** (Die G-Werte der durch γ-Strahlen angeregten Vinyl-Polymerisation und ihre Beziehung zur Bildung von Pfropf-Mischpolymeren). (J. Polymer Sci. **19**, 219–224, 1956.) ($5^1/_2$ S.)

Die Startgeschwindigkeiten und die G-Werte der Startreaktion werden für die Polymerisation von Styrol und Methacrylat aus früher veröffentlichten Daten nach der Formel von Tobolski u. Mitarb. berechnet. Die Anregung erfolgte durch Cobalt-60-γ-Strahlung im Temperaturbereich von — 18 bis + 72° C.

Der im Vergleich zum Styrol höhere G-Wert für Methacrylat macht die Bildung eines Propf-Mischpolymeren, durch Bestrahlung einer Lösung von Poly-methyl-methacrylat in Monostyrol, wahrscheinlich. Es wird die Darstellung verschiedener derartiger Pfropf-Mischpolymerisate beschrieben und die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften dieser Produkte von ihrer Zusammensetzung diskutiert.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Durup, J. und M. Magat-Paris, **Sur la Cinétique de Polymérisation en Milieu Précipitant** (Über die Kinetik der Polymerisation im Fällungsmittel). (J. Polymer Sci. **18**, 586–588, 1955.) (3 S.)

Das gewöhnliche Reaktionsschema wird angewandt unter Beibehaltung des Abbruchs durch gegenseitige Desaktivierung der Ketten und unter Verzicht auf die Hypothese vom quasi-stationären Zustand bereits beim Beginn der Polymerisation. Unter diesen Voraussetzungen läßt sich die Polymerisation von PVC hinreichend exakt beschreiben, während die erhaltenen Gleichungen für Acrylnitril keine brauchbaren Resultate liefern. Man gelangt auch hier zu befriedigenden Ergebnissen, wenn man berücksichtigt, daß bei starker Knäuelung einen gegenseitige Desaktivierung der Ketten unmöglich wird, und man daher als einzig mögliche Abbruchsreaktion die Desaktivierung durch Primärradikale in das Reaktionsschema einsetzt.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Harlen, F., W. Simpson, F. B. Waddington, J. D. Waldron und A. C. Baskett-Manchester und Welwyn Garden City, Engl., **Characterization of Short Chain Branches in Polythene and Related Polymers** (Charakterisierung von kurzkettigen Verzweigungen in Polyäthylen und ähnlichen Polymeren). (J. Polymer Sci. **18**, 589–591, 1955.) ($2^1/_2$ S.)

Bei der Bestrahlung von polymeren Kohlenwasserstoffen mit energiereicher Strahlung erfolgt neben anderen chemischen Reaktionen vor allem eine Spaltung der C-C-Bindungen, sowie eine Vernetzung. Die Spaltung vollzieht sich bevorzugt an Verzweigungsstellen. Werden Polymere mit kurzen Seitenketten bestrahlt, so zeigt die Analyse der entstehenden gasförmigen Spaltprodukte in der Hauptsache gesättigte Kohlenwasserstoffe von der Kettenlänge der vorhandenen Seitenketten. Dies spricht für eine Abspaltung der Seitenketten.

Die Analyse zweier handelsüblicher Polyäthylene auf kurzkettige Verzweigungen wird beschrieben.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Rosman, I. M., u. K. G. Zimmer-Hamburg-Eppendorf, **Eine einfache Methode zur Messung der Leitfähigkeit von isolierenden Kunststoffen während der Einwirkung ionisierender Strahlung.** (Z. Naturforschg. **11b**, 54–55, 1956). (1 S.)

Es wird eine Kondensator-Meßkammer abgebildet und beschrieben, mit der die Leitfähigkeit isolierender Kunststoffe bestimmt werden kann. Die Kammer besteht aus einem Messinggehäuse, in das zwei ineinanderpassende koaxiale, mit Aquadag bestrichene Isolierstoffbecher eingesetzt werden. Die Aquadagschicht zwischen ihnen bildet die eine, das Messinggehäuse die andere Elektrode des Kondensators. Als Strahlungsquelle dient ein ^{144}Ce-^{144}Pr-Präparat von 1–500 mC Intensität. Die Einstrahlungsöffnung im Boden der Kammer ist mit einer dünnen Al-Folie verschlossen. Auf diese Weise ist es möglich, unter gewissen Vorsichtsmaßnahmen Ströme von 10^{-7} A zu messen und somit die durch die β-Strahlung erfolgende Ladungsveränderung zu bestimmen.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Jayme, G. u. H. Knolle-Darmstadt, **Papierchromatographie von Zuckergemischen auf Glasfaserpapieren.** (Angew. Chemie **68**, 243, 1956.) (4 S.)

An Chromatogrammen von Zuckergemischen wird nachgewiesen, daß Glasfaserpapiere nach geeigneter Imprägnierung den herkömmlichen Materialien überlegen sein können.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Fessler, J. H.-Oxford, **„Pearl-String" Artefacts in a Random Scatter of Spheres** (Perlschnurbilder bei willkürlicher Streuung von Kugeln). [Nature (London) **177**, 439, 1956.] ($^1/_2$ S.)

An Hand eines einfachen Modellversuches wird gezeigt, daß – falls kein weiteres Beweismittel vorliegt – man nicht dazu berechtigt ist, perlenschnurähnliche Gebilde auf elektronenmikroskopischen Aufnahmen als definierte Strukturen zu deuten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Beers, R. F.-Cambridge, Mass., **A Four-Channel Temperature-controlled Stop-flow Mixing Apparatus Adapted for the Beckman Model DU-Spectrophotometer** (Ein Mischapparat mit vier Zuflußkanälen und Temperaturreglung zur Verwendung in Verbindung mit dem Beckman-DU-Spektrophotometer). (Biochem. J. **62**, 492, 1956.) (8 S.)

Es wird ein Apparat für kinetische Untersuchungen beschrieben, der folgende Vorzüge aufweist: Präzise Einstellung der Null-Zeit, laufende Registrierung, leichte Kontrolle und mannigfache Verwendungsmöglichkeit.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Wood, T.-London, **A Laboratory Electrodialyser and Desalter** (Ein Elektrodialysator und -entsalzer für das Laboratorium). (Biochem. J. **62**, 611–613, 1956.) (3 S.)

Beschreibung der Konstruktion einer einfachen Elektrodialyse-Zelle, die Ionenaustauscher- oder Collodium-Membrane verwendet. Die Apparatur eignet sich für die Fraktionierung von komplexen Mischungen durch Elektrodialyse.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Chipman, D. R.-Cambridge, Mass., **Improved Monochromator for Diffuse X-Ray Scattering Measurements** (Verbesserter Monochromator für Streuungsmessungen mit Röntgenstrahlen). (Rev. Sci. Instr. **27**, 164–165, 1956.) (1½ S.)

Einem Monochromator mit beiderseitig gekrümmtem Kristall kommt man ziemlich nahe, wenn man eine beträchtliche Anzahl schmaler Streifen in bikonkave Form preßt. Die Konstruktionseinzelheiten werden angegeben. Man erreicht damit für das gleiche Volumenelement eine Intensitätszunahme auf das Vierzigfache bei der Messung der diffusen Streuung aus einem einzelnen Kristall gegenüber der bisherigen Bauweise.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Stegmann, H. und G. Toennies-Philadelphia, Pa., **A Rapid Variable-Temperature Micro- or Macro-Dialyser** (Ein temperierbarer Mikro- oder Makro-Schnelldialysator). [Nature (London) **177**, 440, 1956.] (½ S.)

Beschreibung eines Apparates mit magnetischem Rührer, der sich besonders für die Dialyse von suspendierten Stoffen eignet und im Temperaturintervall von 0–100° C verwendbar ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hein, R. E., R. E. Cregg, T. J. Clark u. R. H. McFarland-Manhattan, Kan., **Electrophoretic Cells Modified for Determination of Labelled Protein Fractions** (Eine zur Bestimmung von markierten Proteinfraktionen umgebaute Elektrophorese-Zelle). (Analyt. Chem. **28**, 544–545, 1956.) (2½ S.)

Beschreibung einer Methode zur Bestimmung der Anteile an bestimmten radioaktiven Isotopen, die in eine Proteinfraktion eingebaut wurden. Die Zentralzelle einer Tiselius-Apparatur wurde so umgebaut, daß die im wandernden Protein vorhandene Radioaktivität gemessen werden kann, sobald die Fraktionsgrenzen den Beobachtungspunkt passieren. Die gewöhnlichen Elektrophoresedaten lassen sich unabhängig von dieser besonderen Vorrichtung ermitteln.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hills, G. J., A. O. Jakubovic u. J. A. Kitchener-London, **Determination of the Electrical Conductivity of Crosslined Polyelectrolytes, Resins and Gels** (Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von verzweigten Polyelektrolyten, Harzen und Gelen). (J. Polymer Sci. **19**, 382–384, 1956.) (2½ S.)

Bei einer Reihe von Meßmethoden erfolgt direkter Stromkontakt zwischen den Metallelektroden und Streifen oder Stäbchen aus der Substanz. Hierbei wirkt es sich nachteilhaft aus, daß man den Übergangswiderstand der Elektroden nicht vernachlässigen kann, der in den meisten Fällen unbekannt ist. Die Autoren beschreiben eine Methode, die die Eliminierung des Kontaktwiderstandes gestattet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kratky, O. u. G. Porod-Graz, **Zur Kleinwinkelstreuung der Zellulose.** Hosemann, R.-Berlin-Dahlem, **Zur Theorie der Kleinwinkelstreuung.** Kratky, O. u. G. Porod-Graz, **Zur Kleinwinkelstreuung der Zellulose.** (Z. Elektrochem. **60**, 188, 1956.)

In der Diskussion zwischen Kratky u. Porod einerseits und Hosemann über die Berechtigung der gegenseitigen Ansätze und Auswertungsverfahren für die Kleinwinkelstreuung der Zellulose werden u. a. folgende Punkte besonders diskutiert:

1. Die Möglichkeiten der Vernachlässigung der zwischenmolekularen Interferenzen,
2. Anwendung von Modellsystemen mit Streuungsäquivalenz,
3. Berücksichtigung des Lorentz-Faktors.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Stainsby, G.-London, **Gelatin Light-Scattering, by a New Digestion Technique** (Lichtstreuung von Gelatine, Anwendung einer neuen enzymatischen Spaltungsmethode). (Nature **177**, 745, 1956.) (¾ S.)

Um die „Leerstreuung" (d. h. die Summe der Intensitäten der Eigenstreuung des Lösungsmittels und des durch die Verunreinigungen verursachten Anteiles) exakt festzulegen, wurde folgende Methode bei nur schlecht gereinigten Gelatine-Lösungen angewandt: Durch Zugabe von krist. Trypsin wurden zunächst die Gelatine-Moleküle zerstört. Der restliche Streuwert war dann hauptsächlich durch Lösungsmittel und Verunreinigungen bedingt, da die Spaltungsprodukte von Gelatine und zugefügtem Trypsin nur sehr geringe Streuintensitäten bedingen. Die Differenz zwischen diesem Werte der „Leerstreuung" und dem ursprünglich gemessenen für die nicht durch Enzymzusatz behandelte Lösung gibt diejenige Streuungsintensität an, die allein von der Gelatine herrührt. Somit konnten M. G. und Dissymmetriefaktor für gelöste Gelatine exakt bestimmt werden. Diese Methode setzt keine weitere Reinigung der Proteinlösungen voraus und läßt sich vorteilhaft bei der 90°-Streuung anwenden, wo der Beitrag der Verunreinigungen zur Intensität der Streustrahlung verhältnismäßig gering ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Yanko, J. A.-Brecksville-Ohio, **A Compact Osmometer** (Ein kompaktes Osmometer). (J. Polymer Sci. **19**, 437–444, 1956.) (8 S.)

Beschreibung eines kleinen kompakten Osmometers aus rostfreiem Stahl für Mikrobestimmungen mit großer Genauigkeit. Membranherstellung und Meßmethodik werden ebenfalls behandelt. Für Dimethylamidlösungen eines Kopolymers aus Vinyl-

acetat als Modellsubstanz wurde ein Zahlenmittelwert für das Molekulargewicht zu 134000 ermittelt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ruska, E. und O. Wolff-Berlin-Dahlem, **Ein hochauflösendes 100-kV-Elektronenmikroskop mit Kleinfeldstrahlung.** (Z. wiss. Mikrosk. **62**, 465, 1956.) (44 ½ S.)

Bei der einleitenden begrifflichen Klärung wird die elektronenmikroskopische Auflösung nach der Punkttrennung definiert, werden Elektronenbildkontrast und förderliche elektronische Vergrößerung untersucht und die Abhängigkeit von Kontrast und Auflösung von Einflüssen des Mikroskops (z. B. Dämpfung des Tisches gegen das Objektiv, Abschirmung, Konstanz von Strahlspannung und Spulenströmen, Zentrierbarkeit des Bestrahlungs- und Abbildungssystems, Feinheit der Einstellung des Objektivstroms usw.), seines Aufstellungsortes und seiner Bedienung (wie Bodenschwingungen, Störfelder, Vermeidung inkonstanter Strahl- und Ionisationsströme und von Aufladungsfeldern, Zentrierung von Strahlquelle und Bestrahlungsapertur, von Projektivlinse und Objektivachse und der -apertur usw.) behandelt. Das neue Instrument (Siemens & Halske AG.) nähert praktische und Routineauflösung, berücksichtigt neue Erfahrungen der Elektronenbeugung, ermöglicht die Verringerung des bestrahlten Objektbereiches bis auf 2 μ Durchmesser, erlaubt abgestufte Vergrößerungen zwischen $^{200}/_{1}$ und $^{160000}/_{1}$ und deren Steigerung bis auf $> {}^{100000}/_{1}$ und erzielt nach Berechnungen von Wellenlänge und Öffnungsfehlerkonstante des Objektivs eine theoretische Auflösung von 0,28 mμ. In mehreren Kapiteln werden die Maßnahmen zur Verbesserung der praktischen und Routineauflösung dargelegt: das Vermeiden der Folgen von Erschütterungen der Mikroskopröhre, das Ausrichten der Bestrahlung zur Objektivachse, das Zentrieren von Bestrahlungs- und Abbildungssystemen, der zulässige axiale Astigmatismus, aber auch die magnetische Abschirmung der Mikroskopröhre, die Vermeidung einer durch Stoß- oder Sprühentladungen hervorgerufenen Spannungsunruhe, die Konstanz von Beschleunigungsspannung und Linsenströmen usw. Der Aufbau des magnetischen Objektivs nach dem Hülsenpolschuhsystem, der Doppelring-Streufeld-Stigmator und die zentrierbare Aperturblende werden in ihrer Wirkung behandelt. Unter Beachtung aller hochspannungstechnischen Grundsätze wurde eine Anlage mit bestens geregelter Elektronenbeschleunigungsspannung geschaffen, zur Speisung der Linsenspulen ein geregeltes Netzgerät mit zwei gesteuerten Gleichrichtern als Stromtore und vier Regelverstärkern vorgesehen und eine beträchtliche Feinheit der Stromeinstellung in mehreren Stufen erzielt. Die verschiedenen Betriebsarten werden in einer Tabelle der gesamten Linsenelektronik erläutert. Ein Schlußabschnitt über die Bestimmung der praktischen Auflösung im Prüffeld befaßt sich mit der Herstellung geeigneter Testobjekte, den Testaufnahmen, der Technik der Vergrößerungsbestimmung (Genauigkeit $\pm$ 3%), der Auflösung einer Photoemulsion und den Objektveränderungen. Durch elektronisch vergrößerte Mehrfachaufnahmen desselben Objektfeldes mit identischen Punkttrennungen bei 0,8 mμ in verschiedenen Richtungen wird die erreichte Auflösung bewiesen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Analyse

Gottschalk, A. und G. L. Ada-Melbourne, Australien, **The Separation and Quantitative Determination of the Component Sugars of Mucoproteins** (Trennung und quantitative Bestimmung der Zuckerkomponenten der Mucoproteine). (Biochem. J. **62**, 681–686, 1956.) (5¼ S.)

Beschreibung einer Methode zur vollständigen Analyse der Zuckerkomponenten der Mucoproteine. Diesem Verfahren liegt die Reduktion der störenden Wechselwirkung zwischen reduzierenden Zuckern und Aminosäuren auf ein Minimum vor der Trennung und die Bestimmung der individuellen Zucker zugrunde. Als Genauigkeitsgrenzen werden $\pm$ 10% angegeben. Als Analysenbeispiel wird die quantitative Analyse des Kohlenhydratanteils von Thyroglobulin u. a. aufgeführt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lathe, G. H. und C. R. J. Ruthoen-London, **The Separation of Substances and Estimation of Their Relative Molecular Sizes by the Use of Columns of Starch in Water** (Die Trennung von Substanzen und die Bestimmung ihrer relativen Molekülgrößen durch die Verwendung von Stärkesäulen in Wasser). (Biochem. J. **62**, 665–674, 1956.) (10 S.)

Stärkesäulen in Wasser bilden einen neuen Typus von Verteilungssystem, und damit – bewirkt durch diesen Molekelsieb-Effekt – lassen sich bestimmte Substanzarten in der Reihenfolge ihres fallenden Molekulargewichtes eluieren. Im MG-Bereich zwischen 100 und 1000 ergab sich gute Trennung der Substanzen. Komplikationen gab es bei kleinen geladenen Molekülen durch Ionenaustausch-Effekte, welche allerdings durch Salzzusatz weitgehend ausgeschaltet werden konnten. Größere Moleküle sind nicht ohne weiteres dazu in der Lage, in die Stärke einzudringen. In Wasser gequollene Stärke wird allerdings bei Erwärmung auch für diese durchlässig. Man nützt dies in den Säulen aus zur Abtrennung von Substanzen im MG-Intervall zwischen 1300 und 150000. Die Möglichkeit, diese Säulen deshalb auch zur Molekulargewichtsbestimmung von Makromolekülen heranzuziehen, wird diskutiert. Es gelang bei einem Modellversuch, das MG von Insulin zu 6000, für Ochsen-Myoglobin einen Wert von 35000 zu ermitteln. Bei der Anwendung als Verteilungssystem wird das Volumen der stationären Phase durch die Messung derjenigen Tiefe angegeben, bis zu welcher sie in die Stärkekörner eindringen kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Barollier, J., J. Heilmann und E. Watzke-Berlin, **Polychrome Sichtbarmachung von Aminosäuren auf Papierchromatogrammen und -elektropherogrammen.** (Z. physiol. Chem. **304**, 21–25, 1956.) (4½ S.)

Beschreibung zweier Methoden zur polychromen Sichtbarmachung von Aminosäuren auf Papierchromatogrammen durch Anfärbung mit Isatin bzw. 1,2-naphthochinon-4-sulfonsaurem Natrium.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wunderly, Ch.-Zürich, **Control of the Staining Procedure after Paper Electrophoresis** (Kontrolle der Anfärbung nach der Papierelektrophorese). (Nature **177**, 586, 1956). (¾ S.)

Durch Tränken der Papierstreifen mit einer wässrigen Lösung von Polyäthylamin in Wasser nach der Elektrophorese, aber vor dem Anfärben mit Naphtalinschwarz 12 B oder Sudanschwarz

läßt sich wesentlich bessere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei der Analyse der Serumproteine erreichen. Bemerkenswert ist hier die verschiedene Ausbreitung der kugelförmigen (Proteine) und linearen Kolloide auf den Diagrammen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Dawson, A. G. u. I. J. Buckland-London, **Galvanic Measurement of Dissolved Oxygen** (Galvanische Messung von gelöstem Sauerstoff). (Nature **177**, 712–713, 1956.) 1 S.)

Beschreibung einer einfachen Apparatur zur Bestimmung von gelöstem Sauerstoff unter Anwendung der Methode von Hersh (Nature **169**, 792, 1952). Sie bietet folgende Vorteile gegenüber früher beschriebenen Verfahren:

a) Große Schnelligkeit (5 bis 10 Sekunden);
b) kontinuierliche Anzeige und / oder Aufzeichnung;
c) für die Eichung ist kein anderer Zusatz zum Wasser als Sauerstoff erforderlich und diese läßt sich elektrolytisch durchführen;
d) gelöste Salze stören nicht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Drèze, A.-Brüssel, **Le dosage du tryptophane dans les milieux naturels. I. Stabilité du tryptophane vis-à-vis des agents d'hydrolyse** (Der Anteil des Tryptophans in den verschiedenen natürlichen Systemen. I. Stabilität des Tryptophans gegenüber Hydrolyse-Agenzien). (Bull. Soc. Chim. Biol. **38**, 243–253, 1956.) (9 ½ S.)

Die Zerstörung des in einem verschlossenen Glasröhrchen erhitzten Tryptophans durch 5-n Natronlauge oder 6-n Barytwasser läßt sich durch Zugabe von 5% $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ verhindern.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Feinberg, J. G.-Betchworth-Surrey, **A New Quantitave Method for Antigen-Antibody Titrations in Gels** (Eine neue Methodik für Antigen/Antikörper-Titration in Gelen). (Nature **177**, 530, 1956.) (1 S.)

Beschreibung einer einfachen Methode, bei der der Endpunkt von der genauen Messung der Abstände der Fällungsbanden unabhängig ist. Es handelt sich hier um eine Variation der von Ouchterlony (Ark. Kemi, Mon. Geol. **26**, B 1, 1949) früher vorgeschlagenen Analysentechnik.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Boult, E. H.-Newcastle, **Petroleum Ether (80° to 100° C) Used as a Dispersing Agent for the Examination of Particulate Matter by Electron Microscopy and Electron Diffraction** (Die Verwendung von Petroläther (80°–100° C) als Dispersionsmittel bei der Untersuchung von Teilchen durch Elektronen-Mikroskopie und -Beugung). (Nature **177**, 484, 1956.) (1 S.)

Beschreibung einer einfachen Methode zur Verwendung von Petroläther als Dispersionsmittel für elektronenoptische Untersuchungen. Sie bietet folgende Vorteile:

a) Eignung für die meisten anorganischen und viele organische Substanzen, die in Petroläther unlöslich sind;
b) große Schnelligkeit, da man hier ein Medium benutzt, das rasch verdampft;
c) die Substanz schlägt sich in günstiger Analysenlage auf der Membran nieder;
d) das Präparat ist fettfrei und kann so gut der Elektronenbeugung unterworfen werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hirsch, A. u. C. Cattaneo-Rom, **The Quantitative Determination of Plasma Fibrinogen through the Electrophoresis of Blood Plasma on Filter Paper** (Quantitative Bestimmung von Plasma-Fibrinogen durch Filtrierpapierelektrophorese von Blut-Plasma). (Arch. Biochem. Biophys. **61**, 27–37, 1956.) (11 S.)

Beschreibung einer neuen Methode zur Papierelektrophoretischen Fraktionierung des Blut-Plasmas, die quantitative Bestimmung des Fibrinogens gestattet. Das Verfahren beruht auf einer Erleichterung und Regulierung der Wanderung der φ-Fraktion auf Filtrierpapier im elektrischen Feld. Dazu ist eine geeignete Vorbehandlung der Papierstreifen notwendig. Die Methode ist einfach in der Durchführung und liefert präzise, reproduzierbare Ergebnisse.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Benk, E., **Unterscheidung und Nachweis organischer Kolloide.** (Seifen-Öle-Fette-Wachse **82**, 87, 1956.)

Kolloide aus Alkalisalzen von organischen Säuren oder Verbindungen mit salzbildenden Gruppen geben mit Hexamin-Kobalti-Trichlorid blaß hautfarbene bis orangefarbene flockige bis gallertige Niederschläge. Andere Kolloide geben diese Fällung nicht. Mit dieser Reaktion kann man z. B. Carboxymethylzellulose und Methylzellulose voneinander unterscheiden.

H. Lange (Düsseldorf)

Sastri, M. N.-Waltair/S. (Indien), **Phenylfluoron als ein Säure-Basenindikator.** (Naturwiss. **43**, 179, 1956.) (¼ S.)

Für Titrationen starker Säuren und Basen ist 2:3:7-trihydroxy-9-phenyl-6-fluoron geeignet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Deane, K. R. und E. V. Truter-Leeds, Engl., **The Identical Behavior of Some Peptides and Aminoacids in Paper Chromatography** (Das identische Verhalten einiger Peptide und Aminosäuren in der Papierchromatographie). (Biochem. et Biophys. Acta **18**, 435–436, 1955.) (2 S.)

Das identische Verhalten von Peptiden und freien Aminosäuren wird am wasserlöslichen Material der Roh-Wollfaser gezeigt. Auf Grund dieser Untersuchungen wird als Beweis für freie Aminosäuren in eiweißhaltigem Untersuchungsmaterial eine zusätzliche Prüfung gefordert: Chromatographie des Untersuchungsmaterials in unhydrolisiertem und in hydrolisiertem Zustand. Besser jedoch: die einzelnen Komponenten des aufgetrennten, unhydrolisierten Untersuchungsmaterials eluieren, hydrolysieren und erneut chromatographieren.

W. Stamm (Basel)

Clarkson, T. W.-Manchester, **A Sensitive Reaction on Paper of Ninhydrin with Hydroxyprolin and Prolin** (Biochim. et Biophys. Acta **18**, 453–454, 1955.) (1 ¼ S.)

Das gelbe Pigment, das das Ninhydrin mit Hydroxyprolin und Prolin bildet, ist nur schlecht von dem weißen Papierhintergrund zu differenzieren. Einen besseren qualitativen Test erhält man folgendermaßen: Die Chromatogramme, die in einem Lösungsmittel nach Redfield (Biochim. et Biophys. Acta **10**, 344, 1953) liefen, werden 10′ mit Dampf behandelt, um das überschüssige Diäthylamin zu entfernen, und dann in eine 0,1%ige Ninhydrinlösung in Benzol getaucht, die als weiteren

Zusatz 0,1% Collidon enthält. Die Chromatogramme werden dann 1 Minute trockenem Dampf ausgesetzt. Dabei entwickeln sich rosafarbene Flecke von Hydroxyprolin und Prolin, die im UV-Licht intensiv rot fluoreszieren. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 0,008 μg Aminostickstoff für Hydroxyprolin und 0,025 μg für Prolin. – Die mögliche Bildung und Struktur des Pigmentes wird diskutiert.

W. Stamm (Basel)

Slowinski jr., E. J., H. Walter und R. L. Miller-Springfield, Mass., **On the Determination of Methyl Content in Polyethylenes** (Über die Bestimmung des Methylgehaltes in Polyäthylenen). (J. Polymer Sci. **19**, 353, 1956.) (6 S.)

Mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer ist eine Eichkurve von dem Kohlenwasserstoff $C_{58}H_{118}$ aufgenommen und mit deren Hilfe eine Reihe von Polyäthylenen auf ihren Methylgehalt untersucht worden. Es wurde ein quantitativer Zusammenhang zwischen Kristallinität und Verzweigung und ein qualitativer zwischen Molekulargewicht und Verzweigung einerseits und mechanischen Eigenschaften und Verzweigung andererseits gefunden.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Batel, W.-Aachen, **Fehlermöglichkeiten bei der Bestimmung von Korngrößenverteilungen.** (Chem. Ing. Technik **28**, 81, 1956.) (7 S.)

Bei den Maßnahmen zur Bestimmung des Körnungsaufbaus (Probenahme, Körnungsanalyse) können Vorgänge eintreten (Entmischung, Agglomeration), die eine andere als die im Haufwerk vorhandene Korngrößenverteilung vortäuschen. Für die allgemein gebräuchlichen Arbeitsmethoden werden hier die möglichen Fehlerquellen und die Maßnahmen zu deren Beseitigung angegeben.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Leib, O.-München, **Das Permanent-Viskosimeter nach Leib.** (Erdöl u. Kohle **8**, 899, 1955.) (2 S.)

Die Arbeit beschreibt ein Viskosimeter, das sich bei der Betriebskontrolle zur Überwachung der kinematischen Viskosität eignet. Das Gerät besteht aus zwei Kapillaren, die von der Flüssigkeit nacheinander durchflossen werden. Aus einem Vorratsgefäß gelangt die Flüssigkeit zunächst in eine Kapillare, die so kurz bemessen ist, daß sich die Hagen-Poiseuille-Strömung in ihr noch nicht voll ausbilden kann. Die an dieser Kapillare wirksame Druckhöhe wird dadurch konstant gehalten, daß man durch einen genügend starken Zufluß der Meßflüssigkeit dafür Sorge trägt, daß das mit einem Überlauf versehene Vorratsgefäß immer gefüllt ist. Durch die erste Kapillare fließt dann in der Zeiteinheit eine bestimmte, nur von der kinematischen Viskosität der Flüssigkeit abhängige Menge $Q = f(\nu)$. Diese gelangt dann in ein weiteres, mit der Außenluft in Verbindung stehendes Vorratsgefäß, an das sich eine zweite Kapillare anschließt, deren Durchfluß dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz gehorcht. Die Druckhöhe an dieser Kapillare wird sich nun so einstellen, daß die aus der zweiten Kapillare austretende Menge gleich der aus der ersten Kapillare in das Vorratsgefäß eintretenden Menge ist. Nach dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz gilt für die Druckhöhe $h = Q \cdot \nu/C$ (C = von den Abmessungen der Kapillare abhängige Konstante). Führt man hierin den obigen Ausdruck für Q ein, so ergibt sich $h = \nu \cdot f(\nu)/C$, das heißt, jedem Wert der kinematischen Viskosität ist eine bestimmte Druckhöhe zugeordnet. Man kann daher nach Eichung des Gerätes aus der Druckhöhe, also aus der Lage des Flüssigkeitsspiegels im zweiten Vorratsgefäß, sofort die kinematische Viskosität bestimmen. Das Verfahren versagt, wenn auch der Durchfluß in der ersten Kapillare dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz gehorcht. Denn dann gilt für die Ausflußmenge $Q = K/\nu$ (K = Konstante) und damit $h = K/G = const.$

Zur Bestimmung der dynamischen Viskosität führt man Druckluft an den Boden des zweiten Vorratsgefäßes und läßt sie von dort aus durch die Flüssigkeit nach oben perlen. Der sich einstellende Luftdruck entspricht dann dem Druck der von den Blasen durchperlten Flüssigkeitssäule und kann durch Eichung entsprechenden Werten der dynamischen Viskosität zugeordnet werden. Dieses Verfahren erscheint dem Referenten fragwürdig, da einmal die Druckdifferenz an der zweiten Kapillare selbst unberücksichtigt bleibt und zum andern die aus der ersten Kapillare ausströmende Menge nicht durch die dynamische sondern durch die kinematische Viskosität festgelegt ist.

U. Rost (Göttingen)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Sauer, J. A. u. D. E. Kline-Pennsylvania, **Dynamic-Mechanical Properties of Polystyrene, Polytetrafluoroethylene and Polyethylene at Low Temperatures.** (Dynamisch-mechanische Eigenschaften von Polystyrol, Polytetrafluoräthylen und Polyäthylen bei tiefen Temperaturen). (J. Polymer Sci. **18**, 491, 1955.) (4 ½ S.)

Die dynamisch-mechanischen Eigenschaftskurven von Polystyrol, Polyäthylen und Polytetrafluoräthylen (Teflon) werden für den Bereich von 80–370° K (Styrol) bzw. 80–300° K und 200–1600 cps wiedergegeben. Es zeigt sich, daß bei amorphen Polymeren unterhalb der Einfriertemperatur kein Dämpfungsmaximum zu beobachten ist. Hingegen tritt beim Teflon ein zusätzliches scharfes Maximum bei 200° K und bei Polyäthylen ein breiteres bei 165° K auf. Es wird als Einfrierumwandlung gedeutet. Orientierende Messungen zeigen, daß bei Nylon bei 165° K und 245° K ebenfalls Maxima zu beobachten sind.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Nakumura, M. u. S. M. Skinner-Cleveland/Ohio, **Note on the Compressibility Behavior of Polyethylene during Tensile Test** (Notiz über das Kompressibilitätsverhalten von Polyäthylen während der Dehnung). (J. Polymer Sci. **18**, 583–585, 1955.) (3 S.)

In einer Anzahl von Kurven wird die relative Längenänderung bis zu 600% gedehnten Polyäthylens in Abhängigkeit vom Abstand von der Einspannungsstelle dargestellt. Ferner ergibt sich, bei 650% Dehnung bei 19,9° C nimmt die Dichte der Probenmitte um — 0,28% ab. Hält die Dehnung jedoch bei 25–30° C 70 Tage an, so nimmt die Dichte um + 0,03% zu; bei 50° C bereits schon nach einigen Stunden.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Cure of Thermosetting Resins (Vulkanisation von wärmehärtenden Harzen). (Ind. Eng. Chem. **48**, 71, 1956.) (39 S.)

Das vorliegende Symposium gibt einen Überblick über den derzeitigen Stand der Vulkanisationsforschung für wärmehärtende Harze. Die verschiedenen Arbeiten tragen zur Diskussion der Theorie der Vulkanisation bei und befassen sich mit der Messung des Vulkanisationsgrades und dessen Einfluß auf die Eigenschaften des vulkanisierten Harzes. Ferner wird untersucht, wie die Vulkanisation kontrolliert werden kann und welchen Einfluß Katalysatoren sowie Füllstoffe haben.

Speziell werden folgende Themen behandelt:

1. Vulkanisationsgrad von wärmehärtenden Harzen. – Eine Arbeit über die Definition der Vulkanisation und über die Bestimmung des Vulkanisationsgrades von Harnstoff-Formaldehyd – Harzen und ähnlichen Verbindungen nach den zur Zeit gebräuchlichen Bestimmungsmethoden.
2. Messung der Vulkanisation mit Ultraschall.
3. Vernetzung von Phenol-Formaldehyd-Novolak. – Die Bedeutung dynamisch-mechanischer Messungen für die Bestimmung der Vernetzung wird untersucht.
4. Reaktion und Vulkanisation von Melamin-Harzen. – Der Einfluß der Vernetzung auf die Eigenschaften von Melamin-Harzen wird untersucht; Vernetzungsgrad und physikalische Eigenschaften werden gemessen und miteinander in Beziehung gebracht.
5. Glycidyl-Äther – Reaktionen mit Alkoholen, Phenolen, Carboxylsäuren und Säure-Anhydriden. – Die Reaktionen dieser Modellverbindungen dienen zur Aufklärung des Vulkanisationsmechanismus von Epoxy-Harzen, welcher wegen der auftretenden Konkurrrenz-Reaktionen unübersichtlich ist.
6. Glycidyl-Äther – Reaktionen mit Aminen. – Die Vulkanisation von Epoxy-Harzen durch Amine (Härter) wird an den Modellverbindungen Phenyl-glycidyl-äther und Diäthylamin studiert.
7. Epoxy-Gußharze, modifiziert mit flüssigen Polysulfid-Polymeren. – Die im vulkanisierten Zustand brüchigen Epoxy-Harze können durch Polysulfid-Polymere in biegsame Verbindungen überführt werden. Diese haben ausgezeichnete physikalische Eigenschaften und sind zum Gießen sowie zum Einbetten brauchbar.
8. Der Einfluß von Glasfasern auf die Vulkanisation von Silikon-Harzen. – Die Abhängigkeit der Kondensation von der Säurezahl wird untersucht; sie ist bedeutungsvoll für die Herstellung von Silikon-Glas-Blättchen.
9. Katalyse der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation. – Es werden Katalysatoren gesucht, die das Harz vom löslichen und formbaren Zustand *B* in den Endzustand *C* überführen, ohne aber die Stabilität des Produktes *B* (z. B. beim Transport) zu beeinträchtigen. Im Gegensatz zu Carboxylsäuren erweisen sich einige Amine als brauchbar, da sie in Gegenwart von Wasser infolge ihrer Dissoziation unwirksam sind, jedoch bei Entfernung des Wassers wirksam werden.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Gregor, H. P., M. J. Hamilton, R. J. Oza und F. Bernstein-Brooklyn, N.Y., **Studies on Ion Exchange Resins. XV. Selectivity Coefficients of Methacrylic Acid Resins Toward Alkali Metal Ions** (Untersuchungen an Ionenaustauscherharzen. XV. Selektivitätskoeffizienten der Methacrylsäureharze gegenüber Alkalimetall-Kationen). (J. Phys. Chem. **60**, 263–267, 1956.) (4½ S.)

Bestimmt wurde die selektive Aufnahme von Lithium, Natrium und Kalium durch eine Reihe von Methacrylsäure-Kationenaustauscherharzen mit verschiedenen Gehalten an Divinylbenzol; hinsichtlich der Bevorzugung war dabei folgende Reihenfolge festzustellen: Lithium > Natrium > Kalium. Mit steigendem Vernetzungsgrad, sowie mit zunehmender Neutralisation bei jedem der geprüften Harze wurden diese Unterschiede ausgeprägter. Die Integrierung der Gibbs-Duhem-Gleichung für ein Zweikomponenten-System führte auf einen einfachen Ausdruck, der die Selektivitätskoeffizienten zum Divinylbenzolgehalt des Harzes und der Zusammensetzung der Harzphase in Beziehung setzt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Winter, S. S.-Boston, Mass., **The Physical Chemistry of Polyelectrolytes and Ion-Exchange Resins** (Die physikalische Chemie der Polyelektrolyte und Ionenaustauscher-Harze). (J. Chem. Educ. **33**, 246–252, 1956.) (7 S.)

Übersichtsreferat mit 36 Literaturangaben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fujimoto, M.-Tokio, **Über die unmittelbare Messung von Zuständen in die Ionenaustauscherphase asdorbierter Komplexionen mit den Harzmembranen.** (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 285–287, 1956.) (1½ S.)

Beschreibung der Messung der Lichtabsorption der Ionenaustauscherphase mit Hilfe farbloser Harzmembrane als neue vorteilhafte Methode zur Bestimmung der besonderen Zustände von am Ionenaustauscher adsorbierten Komplexionen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Yumoto, H.-Nagoya, **Studies on the Cold-Drawing of High Polymers (part. I). The Quasi Static Drawing of Polycapramide. I. The Temperature Dependencies, the Softening Temperature and the Second Order Transition Point** (Untersuchungen über das Kalt-Recken von Hochpolymeren (Teil I). Das quasistatische Recken von Polycapramid. I. Die Temperaturabhängigkeiten, die Erweichungstemperatur und der Umwandlungspunkt zweiter Ordnung). (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 45, 1956.) (6 S.)

Polycapramid kann beträchtlich unterhalb der Erweichungstemperatur, in trockenem Zustand jedoch nicht unterhalb 40°C gereckt werden. Im Diagramm der Schwerkräfte treten dabei zwei markante Punkte auf, von denen der zwischen 70 und 80°C der sogenannte Polymeren-Umwandlungspunkt zweiter Ordnung und der zwischen 170 und 180°C die Erweichungstemperatur ist.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Yumoto, H.-Nagoya, **Studies on the Cold-Drawing of Polymers (part II). The Quasi-Static Drawing of Polycapramide. II. The Effect of Humidity, the Heterogeneity of Polymer's Fine Structure investigated through the Moisture Adsorption and the Behaviour of Deformation, and Lowering of the Second Order Transition Temperature by Adsorbed Water** (Untersuchungen über das Kalt-Recken von Polymeren [Teil II]. Das quasistatische Recken

von Polycapramid. II. Der Einfluß von Feuchtigkeit, die Heterogenität der Feinstruktur des Polymeren, ermittelt durch die Feuchtigkeitsadsorption und das Wesen der Deformation, und die Erniedrigung der Umwandlungstemperatur zweiten Grades durch adsorbiertes Wasser). (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 141, 1956.) (6½ S.)

Unter dem Einfluß von Feuchtigkeit verläuft das Kalt-Recken von Polycapramid unter gänzlich anderen Temperaturbedingungen als bei trockenem Polymerem, wie Messungen bei verschiedenen Wassergehalten und verschiedenen Temperaturen zeigen. Da aus Infrarotmessungen hervorgeht, daß die Wassermoleküle direkt an Polymermoleküle gebunden sind, lassen sich aus den experimentellen Ergebnissen und aus bereits vorliegenden Adsorptionswärmen für Wasser an Caprolactam weitgehend Schlüsse über die Feinstruktur und die Art des Einflusses des Wassers ziehen. Der Polymeren-Umwandlungspunkt zweiter Ordnung verschiebt sich mit zunehmendem Wassergehalt von 70–80° auf unterhalb 20°C.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Kahlweit, M.-Göttingen, **Über die Anwendung von Ionenaustauschermembranen zur Messung von Aktivitätskoeffizienten starker Elektrolyte.** (Z. phys. Chem. N.F. **6**, 45–55, 1956.) (11 S.)

In einer Helmholtzschen Doppelkette zur Messung der mittleren Aktivitätskoeffizienten einiger Elektrolyte wird eine Kationenaustauschermembran als Mittelelektrode verwandt. Die Methode ist nur brauchbar für kleine Konzentrationen (bis 0,1 n). Es wird experimentell gezeigt, daß für Lösungen von HCl und KCl der Einzelaktivitätskoeffizient des Ions gleich dem mittleren Aktivitätskoeffizienten des Elektrolyten ist, während sich bei Elektrolytmischungen meßbare Unterschiede zwischen diesen beiden Koeffizienten ergeben.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

Moore, C. G. u. W. F. Watson-Welwyn Garden City, Herts, Engl., **Determination of Degree of Crosslinking in Natural Rubber Vulcanizates. Part II** (Bestimmung des Vernetzungsgrades in natürlichen Kautschuk-Vulkanisaten. Teil II). (J. Polymer Sci. **19**, 237–254, 1956.) (17 ½ S.)

Es wird eine Methode zur Herstellung von Kautschuk-Vulkanisaten beschrieben, die es gestattet, eingeführte Querbindungen chemisch zu bestimmen. Als Vernetzungsmittel wird Di-tert-butylperoxyd verwendet, dessen Zersetzungsprodukte tert-Butanol, Aceton, Methan und Äthan ultrarotspektroskopisch bzw. manometrisch bestimmt werden können und somit eine Berechnung des Vernetzungsgrades erlauben. Macht man die Annahme, daß sich alle intermediär gebildeten Kautschuk-Kohlenwasserstoff-Radikale vereinigen, so ist die Zahl der Vernetzungsstellen gleich der halben Anzahl der gebildeten Butanol- und Methan-Moleküle. Die sich daraus ergebenden Werte für den Vernetzungsgrad $\frac{1}{2} M_c$ (M_c = mittleres Mol.-Gew. zwischen den Vernetzungsstellen) werden mit den physikalisch bestimmten Werten verglichen, wobei festgestellt wird, daß die chemisch ermittelten Werte niedriger als die physikalisch ermittelten sind. Der Unterschied wird mathematisch erfaßt.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Ramakrishnan, C. S., S. Dasgupta u. J. B. Pande-Poona/Ind., **Infrared Studies on Chlorinated Rubbers** (Ultrarot-Untersuchungen an chloriertem Kautschuk). (J. Polymer Sci. **19**, 323–330, 1956.) (7 ½ S.)

Zur Aufklärung der Reaktion zwischen natürlichem Kautschuk und Phenyljoddichlorid werden die UR-Spektren von (mit Phenyljoddichlorid) chloriertem, deproteiniertem natürlichem Kautschuk, in CCl_4-Lsg., aufgenommen. Der Chlorgehalt der untersuchten Produkte beträgt 6, 19 und 51%. Diese Spektren werden mit denjenigen von natürlichem Kautschuk, von hydrochloriertem und von mit gasförmigem Chlor chloriertem Kautschuk verglichen. Es zeigt sich, daß bei vollständiger Chlorierung kein wesentlicher Unterschied (mit Ausnahme der Absorption bei 9,56 μ) zwischen den drei verschiedenartig chlorierten Produkten besteht. Der mit Phenyljoddichlorid chlorierte Kautschuk von 6% Chlor unterscheidet sich merkbar von den vollchlorierten Produkten, gibt jedoch keinen Anhalt für eine Veränderung der Doppelbindungen.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Mullins, L.-Welwyn Garden City, Herts, Engl., **Determination of Degree of Crosslinking in Natural Rubber Vulkanizates. Part I.** (Bestimmung Vulkanisaten. Teil I.) (J. Polymer Sci. **19**, 225–236, 1956.) (11 S.)

Für stark gequollenen, vulkanisierten natürlichen Kautschuk wird die Abhängigkeit der Spannungs-Deformationseigenschaften vom Gleichgewichts-Quellungsgrad untersucht. Die gefundene empirische Beziehung kann gut durch die Flory-Hugginssche Gleichung und durch die Florysche Variation dieser Gleichung beschrieben werden. Bei der Bestimmung der Interaktionskonstanten μ (in Dekan) werden für Schwefel- und Peroxyd-Vulkanisate unterschiedliche Werte erhalten, was durch die verdünnende Wirkung der kautschukfremden Bestandteile erklärt wird. – Ferner wird der Einfluß des ursprünglichen Mol.-Gewichtes von unmastiziertem Kautschuk auf die physikalischen Eigenschaften untersucht, und es wird eine empirische Korrektur erhalten, welche auch die Kettensegmente berücksichtigt, die nur an einem Ende eine Vernetzungsstelle haben. – Die gefundenen Beziehungen werden diskutiert.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Maron, S. H. u. R. J. Belner-Cleveland, **Rheology of Synthetic Latex. VII. Flow Behavior of Synthetic Rubber Latex at Low Shear Stress** (Fließkunde von synthetischer Latex. VII. Fließverhalten von synthetischer Gummilatex bei geringer Scherbeanspruchung). (J. Coll. Sci., **10**, 523, 1955.) (13 S.)

Untersuchung des Fließverhaltens von Tieftemperaturlatex in einem neuartigen Viskosimeter bei Scherdrucken F von 0,08 bis 20 dyn/² und Konzentrationen von 5 bis 59%. Bis zur Volumenfraktion v von 0,246 herrscht vollkommene Newtonsche Viskosität, darüber nur bei geringen Scherdrucken.

Das Fließverhalten dieser Latex wird als Funktion von F und v in einer Gleichung ausgedrückt, die in ähnlicher Form schon von Eilers aufgestellt wurde und deren Parameter β Vergleiche zu kristallinen Packungen zuläßt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Zahn, H. u. J. Meienhöfer-Heidelberg, **Brückenreaktion von 1.5-Difluor-2.4-dinitrobenzol mit Wolle und Identifizierung der Reaktionsprodukte.** (Melliand Textilber. **37**, 432, 1956.) (2 S.)

Bei der Reaktion zwischen 1.5-Difluor-2.4-dinitrobenzol mit Wolle tritt neben dem monofunktionellen Umsatz auch ein bifunktioneller (Vernetzung) auf, der auf die Lysin- bzw. Tyrosin-Seitenketten zurückzuführen ist. Die entstandenen Querbrücken werden nach Hydrolyse chromatographisch identifiziert.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Zuber, H. u. H. Zahn-Oberkochen, **Elektronenmikroskopische Untersuchungen an chemisch modifizierter und beschwerter Naturseide.** (Melliand Textilber. **37**, 429, 1956.) (3⅛ S.)

Untersucht wurden Naturseide (auch erschwerte), Fibroin und eine durch Auflösen von Fibroinresten in konzentrierter Natriumrhodanidlösung und Naßverspinnen erhaltene Chemiefaser. Gearbeitet wurde nach dem Polystyrol-C-Doppelabdruckverfahren bei Schrägbedampfung mittels Kohle (und Platin) und Weglösen des Polystyrols mittels Benzol. Es zeigte sich, daß durch Einbau von Querbrücken (der mittels p, p'-Difluor-m, m'-dinitrodiphenylsulfon erreicht wird) stabilisiertes sog. Sulfon-Fibroin auch mechanisch gegen die Einwirkung des Starmix besser beständig ist. Aus der Untersuchung der Fibroinpräparate ergibt sich, daß das eingelagerte Gold zwischen die Lamellen eingedrungen ist. Es wird angenommen, daß durch Blauholzfärbung eine Quervernetzung im Fibroin erreicht wird. Bei der regenerierten Seide ist die Anordnung der Fibrillen weniger regelmäßig als bei nativer Seide.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Chedin, J. u. A. Marsaudon-Paris, **Sur le Mecanisme de Fixation de la Soude sur les Fibres de Cellulose-Mercerisation-Structure des Solutions Aqueuses de Soude** (Über den Mechanismus der Fixierung des Natriumhydroxyds auf den Cellulosefasern. Mercerisierung. Struktur der wäßrigen Natriumhydroxydlösungen). (Makromol. Chem. **20**, 57, 1956.) (26 S.)

Das Solvatwasser der Ionen des Natriumhydroxyds kann in der Weise durch Cellulose ersetzt werden, daß drei Moleküle Hydratwasser gegen die drei Hydroxylgruppen des Cellulosegrundmoleküls ausgetauscht werden. In sehr konzentrierten Natriumhydroxydlösungen bildet sich ein echtes Natriumcellulosat. Je Cellulosegrundmolekül wird maximal ein Molekül Natriumhydroxyd fixiert.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Henglein, P. A. u. K. Leicht-Karlsruhe, **Über die gleichzeitige Gewinnung von Fasern und Pektin bzw. D-Galakturonsäure durch chemischen Aufschluß des Flachsstrohs bzw. Ramiebastes.** (Melliand Textilber. **37**, 561, 1956.) (4¼ S.)

Es wird die Gewinnung von Pektin und Fasern unter Benutzung der Extraktion mit 0.5%iger Ammonoxalatlösung (qualitativ und quantitativ die beste Methode) sowie der Säure- bzw. Säuredruckaufschluß zur Gewinnung von Galakturonsäure und Fasern beschrieben.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Ströle, U.-Mannheim-Waldhof, **Bestimmung der Carbonylgruppen in oxydierter Cellulose.** (Makromol. Chem. **20**, 19, 1956.) (18 S.)

Sowohl mit der Hydroxylaminmethode wie mit der Natriumborhydridmethode kann eine Genauigkeit von 0.01 m Mol/gr erzielt werden. Während bei der Benutzung von Perjodat die Oxydation hauptsächlich zur Bildung von Carbonylgruppen führt, entstehen bei der Hypobromitoxydation mehr als dreimal soviel Carboxylgruppen als Carbonylgruppen. Auch bei der Benutzung von NO_2 als Oxydans werden Carbonylgruppen nachgewiesen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Jayme, G. und G. Hunger-Darmstadt, **Verhornungserscheinungen an Zellulosefaserstrukturen in elektronenoptischer Sicht.** (Monatsh. Chem. **87**, 8, 1956.) (16 S.)

Die Tatsache, daß Zellstoffe nach dem Trocknen nicht wieder ihr ursprüngliches Wasserrückhaltevermögen erreichen, wird mit einer „Verbänderung", d. h. einer durch Wasserstoffbrücken bedingten Zusammenlagerung der ursprünglich einzeln vorliegenden Mikrofibrillen beim Trocknen erklärt. In verholzten Zellen kann dieser Vorgang, der als „irreversible Verhornung" bezeichnet wird, erst eintreten, wenn die inkrustierende Ligninschicht teilweise oder ganz entfernt ist. Das unterschiedliche Verhalten von Sulfit- und Sulfatzellstoff wird darauf zurückgeführt, daß beim Sulfataufschluß eine stärkere Quellung und damit eine vermehrte Verbänderung eintritt. Der Verhornungsvorgang konnte mit einer eingehend beschriebenen Versuchstechnik elektronenmikroskopisch sichtbar gemacht werden.

H. Lange (Düsseldorf)

b) Synthetische Faserstoffe

Kleinert, T. N., V. Moessmer u. W. Wineor-Lenzing (Österr.), **Über einige Fraktionierungen laugenlöslicher Anteile von Kunstfaser-Zellstoffen.** (Monatsh. Chem. **87**, 82, 1956.) (4 ½ S.)

Die Fraktionierung von β- und γ-Cellulose aus Buchen- und Fichtenkunstfaserzellstoffen liefert Anhaltspunkte über Zusammensetzung und Kettenlängenverteilung. Die acetonlöslichen Anteile der nitrierten Zellulose konnten durch steigende Wasserzugaben weiter fraktioniert werden und enthielten vor allem Hexosane. In den in Aceton unlöslichen Cellulosenitraten wurden Pentosane und Polyuronsäuren nachgewiesen. Die höchsten Fraktionen der β-Cellulose enthielten Anteile bis zu DP 200.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

c) Textilveredlung

Weltzien, W. u. G. Hauschild-Krefeld, **Über Silikone und ihre Anwendung in der Textilveredlung. 3. Mitt. Untersuchung von der bei Kondensation der Silikone auftretenden Siliziumverlusten.** (Melliand Textilber. **37**, 449, 1956). (4 S.)

Silicium- bzw. Silikonverluste waren gelegentlich der quantitativen Bestimmung bei der Veraschung (z. B. durch alkalischen Aufschluß im offenen Nickeltiegel; siehe auch die bereits referierte Arbeit in den Forschungsberichten des Wirtsch.- und Verkehrsministeriums Nordrh.-Westf. Nr. 161) aufgetreten und wurden nun auch

bei der Kondensationstemperatur (160° bzw. 180° C) festgestellt, wobei sich die einzelnen Produkte unterschiedlich verhalten; auch wenn bei niedrigerer Temperatur (110° C) kondensiert wird, treten Gewichtsverluste auf, die bei der Benutzung von Kondensationsbeschleunigern besonders hoch sind. Die bei der thermischen Zersetzung (bei Verwendung von Kondensationsbeschleunigern) beobachtete Rauchentwicklung (weißer Rauch) tritt hauptsächlich zum Zeitpunkt der Kondensation zum festen Produkt auf.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Weltzien, W. u. S. Hauschild-Krefeld, **Über Silikone und ihre Anwendung in der Textilveredlung. 4. Mitt. Vorgänge beim Aufziehen der Silikone während der Lösungsmittelimprägnierung.** (Melliand Textilber. **37**, 575, 1956.) (5 S.)

Es werden Zusammenhänge zwischen Silikonkonzentration in der Flotte und Silikonaufnahme durch die Textilien untersucht und Parallelen zur Direktfärbung gezogen. Die Bindung Faser-Silikon wird mikroskopisch und elektronenmikroskopisch untersucht.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Kainer, F., **Der Polyvinylalkohol in der Textilindustrie.** (Melliand Textilber. **37**, 559, 1956.) (2¾ S.)

Geschichtlicher Überblick über Auffindung, Untersuchung und textilen Einsatz des Polyvinylalkohols als Schlichte und insbesondere als Chemiefaserrohstoff.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

11. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung

Schmalfuß, K. und G. Michael-Halle u. Jena, **Kondensationsprodukte von Harnstoff und Formaldehyd als Stickstoffquelle für die Ernährung der Pflanzen.** (Z. Pflanzennahr., Düng., Bodenkunde **72**, 193–200, 1956.) (8 S.)

Stickstoffhaltige Verbindungen, wie die Polymerisationsprodukte aus Harnstoff und Formaldehyd lassen gewisse Möglichkeiten erkennen, sie als langsamwirkende Stickstoffdünger anzuwenden. Die Ergebnisse einer Reihe von Gefäßversuchen werden wiedergegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Bockris, J. O'M., J. D. Mackenzie und J. A. Kitchener-Imperial College London u. Univ. of Pennsylvania, **Viscous Flow in Silica and Binary Liquid Silicates** (Viskoses Fließen von Kieselsäure und flüssigen binären Silikaten). (Trans. Farad. Soc. **51**, 1734, 1955.) (14¼ S.)

Mittels eines Tiegel-Rotationsviskosimeters wurden Viskositätsmessungen der Systeme Li_2O/SiO_2, Na_2O/SiO_2, K_2O/SiO_2, MgO/SiO_2, SrO/SiO_2, BaO/SiO_2 bis 1800° und an reiner SiO_2 bis 2500° C durchgeführt. Die Viskositätskurven zeigen keine Knickpunkte, sondern nur ein exponentielles Ansteigen der Viskosität (η) mit steigendem SiO_2-Gehalt der Schmelze, obgleich die entsprechenden Zustandsdiagramme Minima und Maxima aufweisen. Aus der linearen Beziehung zwischen $\log \eta$ und $1/T$ wird die Aktivationsenergie $E\eta$ berechnet. Für die Systeme Alkalioxyd/SiO_2 ergibt sich ein starker Anstieg von $E\eta$ bei etwa 10, für die Systeme mit Erdalkalioxyden bei etwa 20 Mol% Metalloxyd. Aus diesen und früheren Ergebnissen wird geschlossen, daß es diskrete Ionen sind, die das einheitliche Fließen der Schmelzen bewirken. Diese Ionen gehorchen der allgemeinen Formel

$$(Si_nO_{2n+3})^{6-},$$

mit dem ringförmigen Grundtypus $(Si_3O_9)^{6-}$ in den SiO_2-armen Schmelzen. Auf dieser Basis wird die Konstitution von Silikatschmelzen besprochen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Meyer-Hartwig, E.-Aachen, **Das Reaktions-Sintern.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **33**, 85, 1956.) (6½ S.)

Nach einer Einführung über die Bedeutung des Sinterns in der Technik, z. B. der Sintermetallurgie, und in die Physik der Sintervorgänge beschreibt Verf. den von ihm vorgeschlagenen Prozeß des „Reaktions-Sinterns". Die Reaktion verläuft ähnlich wie bei den aluminothermischen Vorgängen, nur wird die bei der Reaktion entwickelte Wärmemenge (Q) durch die nicht an der Reaktion teilnehmenden „Ballaststoffe" so gebremst, daß sie unterhalb der Entmischungsmöglichkeit des Materials bleibt. Am Reaktionsbeispiel Ballaststoff + Cr_2O_3 + 2 Al → (2 Cr + Al_2O_3 + Ballaststoff) + Q wird ein Reaktionsdiagramm entworfen, das für alle Mischungsverhältnisse von Zweistoffsystemen ein einfaches Ablesen des Reaktionsverlaufes und der Wärmetönung erlaubt. Der durch die Reaktion bedingte „Reaktionsschwund" in Vol.% errechnet sich zu 100—Dichte vor der Reaktion · 100/Dichte nach der Reaktion. Der sintertechnische Prozeß beläuft sich auf höchstens einige Minuten, Öfen werden nicht gebraucht, weil die Reaktion durch eine Zündung eingeleitet wird. Produkte ohne Porosität sind herstellbar. Daten einiger Reaktionssinter-Stoffpaare auf der Grundlage Oxyd/Al bzw. Mg werden tabellarisch gegeben.

E. Gruner (Mettlach/Saar).

Salmang, H.-Maastricht, **Die Bedeutung der Oberflächenspannung für das keramische Gießverfahren.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **33**, 65, 1956.) (8 S.)

Die Bedeutung der Oberflächenspannung für das keramische Gießverfahren ist bisher nicht erkannt worden. Sie ist wohl die Hauptursache aller erwünschten Eigenschaften des Schlickers, aber auch eine der Hauptursachen der Oberflächenunregelmäßigkeiten der gegossenen Ware. Man kann sie dadurch sichtbar machen, daß man dem Schlicker Zeit läßt, beim Eingießen in die Gipsform die Tropfenform auszubilden. Je langsamer die Einlaufzeit, um so deutlicher bilden sich parallele Ringstrukturen, so daß der gegossene Gegenstand bereits bei mäßiger Vergrößerung das Aussehen hat, als sei er aus Mauersteinen aufgebaut. Die „Mauersteine" sind nichts anderes als die über- und nebeneinander liegenden Tropfenränder. Die gespannte Oberfläche der Tropfen, als „Spannungsmembran" bezeichnet, enthält viel Feinton, der wegen seiner hohen Ladung und starken elektrostatischen Abstoßung die Tropfenbildung stabilisiert. Der gegossene, nasse Scherben besteht also aus einzelnen Lagen plattgedrückter Tropfen, und zwischen je zwei Tropfen befindet sich eine dünne Furche. Die Gipsform zeigt dann das Negativ dieser Ring- und Furchenbildungen an. Allerdings ist die Bildung des Negativs ein etwas komplizierter Vorgang. Verf. beschreibt eingehend die auf dieser

Grundlage beruhende Bildung der bekannten keramischen Gießfehler und gibt ausgezeichnete Abbildungen dazu.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Dietzel, A. und H. Mostetzky-Würzburg. **Vorgänge beim Wasserentzug aus einem keramischen Schlicker durch die Gipsform. I. Experimentelle Untersuchung zur Diffusionstheorie des Schlikkergießprozesses.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **33**, 7, 1956.) (10 ½ S.) **II. Berechnung der Diffusionskoeffizienten von Schlickerwasser in Scherben und Schlicker. Überprüfung der auf das Dreiphasensystem Gips/Scherben/Schlicker erweiterten Theorie auf ihre Leistungsfähigkeit.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **33**, 47, 1956.) (6 ½ S.) **III. Eindringen des Schlickerwassers in die Gipsform als Benetzungsproblem. Porenverteilung. Kritik an der Blasendruckmethode.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **33**, 73, 1956.) (12 ½ S.) **IV. Röntgenographischer Nachweis der Scherbentextur.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **33**, 115, 1956.) (4 S.)

Das Schlickergießverfahren ist ein der Wärmeleitung analoger Diffusionsprozeß. Dabei geht jedoch das Zweiphasensystem Gips/Schlicker in das Dreiphasensystem Gips/Scherben/Schlicker über. Die neue Phase, der Schlicker, zeigt parabolisches Wachstum. Es wird aus der Einphasen-Diffusionstheorie eine Dreiphasen-Diffusionstheorie entwickelt, die den experimentell ermittelten Konzentrationsverlauf im Scherben und Schlicker richtig wiederzugeben vermag, während die von W. Jost (Z. phys. Chem. **127**, 163, 1950) erweiterte Boltzmannsche Methode dabei versagt. Im Gips ergeben sich grundsätzliche Abweichungen zwischen Theorie und Experiment. In der Gipsform reichert sich zwar das eindringende Wasser proportional $\sqrt{t}$ an und täuscht einen Diffusionsprozeß vor, doch können die Unterschiede zwischen Theorie und Experiment nur vom Standpunkt der Benetzung her erklärt werden. In einer Gegenüberstellung von Diffusion und Benetzung werden die Einflüsse beider auf den Diffusionskoeffizienten von Schlierenwasser in Gips aufgezeigt. Die Idealisierung der porigen Gipsform zu einem Bündel geradliniger kreisrunder Röhren versagt bei der quantitativen Bestimmung der Porenverteilung nach der erweiterten Blasendruckmethode, weil die Gipsporen „Molekularsiebe" darstellen, also eine laminare Strömung, die Voraussetzung der Anwendbarkeit der Methode, nicht vorhanden ist. Eine Methode zur Bestimmung der Porenverteilung aus der Wasserverteilung wird vorgeschlagen. – Röntgenographisch wird nachgewiesen, daß sich die Tonteilchen mit der Basisebene parallel zur Gipswand ablagern, d. h. senkrecht zum Diffusionsstrom. – Die Arbeit ist sehr mathematisch aufgezogen, Einzelheiten können demnach nur dem Original entnommen werden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Wente, V. A. u. R. T. Lucas-Washington, **Formation of Filter Materials from Glass Fibers** (Herstellung von Filtermaterial aus Glasfaser). (Ind. Eng. Chem., **48**, 219, 1956.) (4 S.)

Filterpapier aus Glasfaser eignet sich hervorragend für die Aerosol-Filtration. Es wird eine Formel angegeben, mit welcher man aus dem Widerstande gegen durchströmende Luft den mittleren Faserdurchmesser errechnen kann.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Nakgaki, M.-Osaka, **Physico-Chemical Studies on Dyeing Process. I. Theorie of Dyeing Equilibrium and Half Dyeing Time of Direct Dyes on Viscose Rayon** (Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Färbe-Prozeß. I. Theorie des Färbegleichgewichtes und der Färbungs-Halbwertszeit für direkte Baumwollfarben auf Viskose-Rayon). (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 201–208, 1956.) (7 S.)

Die Theorie des Färbegleichgewichtes wird allgemein behandelt. Demnach ist die Donnan-Gleichung nur dann korrekt, wenn die Na^+- und Cl^--Ionen keine Affinität zur Faser zeigen. Ein Ausdruck für das Färbegleichgewicht bei endlichem Mengenverhältnis zwischen Flüssigkeit und Garn wird abgeleitet und mit der von Vickerstaff für unendliches Mengenverhältnis verglichen. Für beide Fälle liegen die Meßpunkte auf der gleichen Geraden, die sich aus der neuen Gleichung berechnen läßt. Die Abweichung der Neigung der Funktion vom theoretischen Werte wird durch den Unterschied der Aktivitätskoeffizienten (wird vernünftigerweise gleich dem für Seife gesetzt) gegenüber 1 erklärt. Ferner wird eine einfache Beziehung für die Färbegeschwindigkeit unter verschiedenen Färbebedingungen abgeleitet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

16. Schmiermittel und Brennstoffe

Köhler, W.-Berlin-Charlottenburg, **Korrosions- und Hitzebeständigkeit von Kohlenstoffstahl und von Sonderstahl nach chemisch-technischer Oberflächenbehandlung.** (Werkstoffe und Korrosion **6**, 228, 1955.) (9 S.)

Über das einschlägige neuere sowjetrussische Schrifttum wird ein kritischer Überblick gegeben. Im einzelnen werden behandelt: Schichtbildung, Schichtaufbau, Korrosions- und Hitzebeständigkeit von Kohlenstoffstahl und Sonderstahl nach Zementieren, Nitrieren, Cyanieren, Olitieren, Chromieren, Silizieren, Sheradieren, Beryllieren, Molybdänisieren, Wolframieren und Vanadieren.

F. Peters (Hagen)

Kinney, C. R. u. K. K. Ockert, **Nitric Acid Oxidation of Bituminous Coal** (Salpetersäure-Oxydation von bituminösen Kohlen). (Ind. Eng. Chem. **48**, 327, 1956.) (6 S.)

Konzentrierte Salpetersäure greift bituminöse Kohlen leicht an, wobei bei Temperaturen zwischen 70° und 100° C schwarze, unlösliche, huminsäureartige Oxydationsprodukte entstehen, deren Äquivalentgewicht (Hydroxylzahl) bei 300 liegt. Weitere Behandlung mit kochender Salpetersäure verändert sie zu löslichen, braunen Huminsäuren von etwa halb so großem Äquivalentgewicht und schließlich zu wasserlöslichen Säuren, die aromatische Derivate enthalten und möglicherweise eine Quelle für organische Chemikalien sind.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Krause, R.-Stuttgart-Bad Cannstatt, **Rheologische Untersuchungen von Schmierfetten.** (Erdöl und Kohle **4**, 241, 1956.) (4 S.)

Der Verfasser zeigt auf, daß die Ermittlung des Fließverhaltens von Fetten nicht nur dadurch erschwert wird, daß die Fette ein nicht-Newtonsches Verhalten zeigen, sondern auch dadurch, daß sich die Fette durch die mechanische Beanspruchung in der Meßströmung in ihrer Struktur ändern. Um mit möglichst geringer mechanischer Beanspruchung

das Verhalten der Fette im ganzen Schubspannungsbereich erfassen zu können, verwandte der Verfasser ein selbstregistrierendes Couette-Viskosimeter, bei dem die Drehzahl des äußeren Zylinders kontinuierlich bis zu einer maximalen Drehzahl gesteigert und dann wieder auf Null gesenkt wird. Da bei diesen Versuchen bei jeder Drehzahl nicht erst abgewartet wird, bis sich ein stationärer Zustand einstellt, und dieser sich auch schon wegen der dauernden Strukturänderungen der Substanz überhaupt nicht einstellen kann, hängen die Versuchsergebnisse nach Meinung des Referenten entschieden von der Änderungsgeschwindigkeit der Drehzahl ab, so daß aus den erhaltenen Kurven nur qualitative Schlüsse gezogen werden können. Die Untersuchungen des Verfassers zeigen, daß Fette neben einer gewissen Elastizität, wodurch eine Fließgrenze bedingt ist, im allgemeinen eine Struktur-Viskosität besitzen. Diesem Verhalten überlagern sich durch die Änderung der Struktur infolge der mechanischen Beanspruchung bedingt Thixotropie- und Rheopexie-Erscheinungen. Bei Untersuchungen eines Fettes bei verschiedenen Temperaturen fand der Verfasser, daß es bei dem untersuchten Fett von der Höhe der Temperatur abhängt, ob es sich thixotrop oder rheopex verhält.

U. Rost (Göttingen)

17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse

Jaenicke, W.-Karlsruhe, **Lichtstreuung und Aufhellungsvermögen weißer Pigmente.** (Z. Elektrochem. **60**, 163, 1956.) (11 ½ S.)

Das Aufhellungs- oder Färbevermögen weißer Pigmente wird untersucht und seine physikalische Bedeutung dargelegt. Unter Anwendung der Lichtstreuungstheorie wird ein Ausdruck für die spezifische Remissionskonstante und damit für das Aufhellungsvermögen abgeleitet der Teilchengröße und Brechnungsindex enthält. Am Beispiele des Zinksulfids gelang seine experimentelle Bestätigung. Ferner wird der Einfluß der Pigmentkonzentration im Bindemittel, sowie der der Größenverteilung und Teilchenform der Pigmente auf ihre optische Wirksamkeit diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

v. Stackelberg, M. und K. H. Frangen-Bonn, **Untersuchungen über die Benetzung von Pulvern, insbesondere von Lackpigmenten.** (Forschungsber. Wirtsch.-, Verk.-Min. Nordrh.-Westf. **166**, 1955.) (47 S.)

In ausführlichen Untersuchungen wurde versucht, die für die Benetzung kleiner Teilchen durch verschiedene Flüssigkeiten entscheidenden Faktoren zu bestimmen und Kennzahlen zu ihrer Charakterisierung zu gewinnen. Als brauchbar hierfür kann für den Fall der Benetzung durch eine reine Flüssigkeit das „Benetzungsvolumen" BV angesehen werden. Es sinkt bei hydrophilen Pigmenten mit steigender DK der Flüssigkeit, während es bei hydrophoben ansteigt. Für die Anwendung von Benetzungsmitteln ist der Begriff der „Anreibzahl" erarbeitet worden, welche die zur Verflüssigung einer klumpigen Masse notwendige Menge an Benetzungsmittel angibt. Zur vollkommenen Benetzung genügt die Ausbildung einer monomolekularen Adsorptionsschicht. Das Benetzungsmittel unterstützt auch den Mahlprozeß bei der Feinverteilung der Pigmentagglomerate und begünstigt die Ausbildung einer glatten Oberfläche beim Trocknen des Lackes.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel

Huber jr., H. E., P. J. Baker und P. B. Schmidt jr.-Louisville, **A Continuous Process for Synthetic Detergent Slurries** (Ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung synthetischer Waschmittel). (J. Amer. Oil. Chem. Soc. **33**, 57, 1956.) (4 S.)

Für die Erzeugung hochaktiver synthetischer Waschmittel von guter Farbe, geringem Gehalt an freiem Öl und vollkommener Geruchlosigkeit durch Sulfonierung von alkylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde eine Anlage entwickelt, die kontinuierlich arbeitet und dabei folgende Arbeitsgänge durchführt: Sulfonierung, Auslaugung zur Erhöhung der Ausbeute, Verdünnung, Fraktionierung und Neutralisation.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Few, A. V. u. R. H. Ottewill-Cambridge/Engl., **A Spectrophotometric Method for the Determination of Cationic Detergents** (Eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung kationischer Seifen). (J. Coll. Sci. **11**, 34, 1956.) (5 S.)

Diese Methode bedient sich eines anionischen Farbstoffes, der mit der kationischen Seife einen Komplex bildet. Durch Extraktion wird der Komplex in eine organische Phase überführt, in welcher der Farbstoff unlöslich ist. Die Farbintensität in dieser Phase ist dann der Seifenkonzentration direkt proportional. Die Methode ist unempfindlich gegen bedeutende Änderungen im p_H und im Salzgehalt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Berichtigung

zur Arbeit

Vergleichende dielektrische und Ultraschall-Messungen bei $2 \cdot 10^8$ Hz Polyvinylestern, Polyacrylestern und Polyvinyläthern

Von H. Thurn und K. Wolf (Ludwigshafen)

Kolloid-Z. 148, 16 (1956)

Die Zahlen auf Seite 26, rechte Spalte, Absatz 2a, 7. und 8. Zeile von oben wurden versehentlich entstellt wiedergegeben. Die Angaben lauten richtig:

$$1{,}20 \cdot 10^{-18}\ g^{1/2}\ cm^{5/2}\ sec^{-1}$$

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Ifi-Druck, Werk- und Kunstdruck-GmbH., Mainz

MITTEILUNGEN
DER
KOLLOID-GESELLSCHAFT

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Straße 7 — Geschäftsstelle: Köln-Brück, Wiehler Straße 7

Zahlung erbeten an: Kolloid-Gesellschaft e.V.
Postscheckkonto Dortmund Nr. 82473

Neue Folge Nr. 22 *Juli 1956*

Ehrungen

Prof. Dr. Otto Hahn, Dr. h. c., Dr.-Ing. E. h., Göttingen, Präsident der Max-Planck-Ges., Nobelpreisträger für Chemie, wurde die höchste Auszeichnung der Britischen Chemischen Gesellschaft, die Faraday-Medaille, verliehen.

Frau Prof. Dr. E. Husemann, Direktor des Instituts für makromolekulare Chemie an der Universität Freiburg/Br., Nachfolger von Prof. Staudinger, wurde anläßlich der diesjährigen Stärke-Tagung in Detmold die Saare-Medaille der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung verliehen.

Prof. Dr. Hans Lehmann-Goslar, Institut für Steine und Erden an der Bergakademie Clausthal, wurde zum Ehrenmitglied der Brasilianischen Keramischen Gesellschaft ernannt.

Prof. Dr. F. Patat-München, Institut für Chem. Technologie, wurde zum Vizepräsidenten der International Union of Pure and Applied Chemistry gewählt.

Prof. Dr.-Ing. C. Wurster, Dr. rer. nat. h. c., Dr.-Ing. E. h., Vorsitzer des Vorstandes der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik A.G., Ludwigshafen, wurde zum Ehrensenator der Universität Mainz ernannt.

Die Deutsche Akademie der Naturforscher (Leopoldina) in Halle/Saale ernannte zu neuen Mitgliedern in der Sektion für physikalische Chemie:
Prof. Dr. A. Frumkin-Moskau,
Prof. Dr. J. Heyrovsky-Prag,
Prof. Dr. Werner Kuhn-Basel,
Prof. Dr. Kurt Schwabe-Dresden;
in der Sektion Chemie
Prof. Dr. H. Brockmann-Göttingen,
Prof. Dr. F. Hein-Jena,
Prof. Dr. W. Hieber-München.

Geburtstage

Unser Ehrenmitglied Prof. Dr. **M. Samec** – Ljubljana – beging am 27. Juni seinen 75. Geburtstag. Die Kolloid-Gesellschaft beglückwünscht Herrn Samec zu diesem Ehrentag auf das herzlichste. Sie verbindet mit diesem Glückwunsch die Hoffnung, daß Herrn Samec noch weitere Jahre erfolgreichen Schaffens beschieden sein mögen. Der Name M. Samec ist mit der Entwicklung der Kolloidchemie auf das engste verbunden. Sein Werk „Kolloidchemie der Stärke" (Dresden und Leipzig 1927 und 1941) ist zu den klassischen Werken der Kolloidchemie zu rechnen.

Prof. Dr. med. et phil. h. c. W. R. Hess, Direktor des physiolog. Inst. der Universität Zürich, Nobelpreisträger 1949, vollendete am 17. März das 75. Lebensjahr.

Dr. phil. Erich Schott, Dr. rer. nat. h. c., Geschäftsleiter des Jenaer Glaswerkes Schott & Gen., jetzt in Mainz, feierte am 29. März seinen 65. Geburtstag.

Prof. Dr. R. Grießbach-Wolfen, Inhaber der Clemens-Winkler-Medaille, vollendete am 3. April das 70. Lebensjahr.

Prof. Dr. E. Elöd, Staatl. Institut für Textilchemie in Badenweiler, Präsident des Vereins der Textilchemiker und -Coloristen, vollendete am 7. April das 65. Lebensjahr.

Dr. W. Rotta, Inh. der Chem. Fabrik Theodor Rotta in Mannheim, feierte am 7. April seinen 70. Geburtstag.

Prof. Dr. H. Kautsky, Direktor des Inst. für Silicium-Chemie an der Universität Marburg/Lahn, beging am 13. April seinen 65. Geburtstag.

Prof. Dr.-Ing. habil. E. Sauer, Lehrfach für Technische Kolloidchemie an der T. H. Stuttgart, feierte am 7. Mai seinen 70. Geburtstag.

Dr. C. Müller von Blumencron, Vorsitzer des Vorstandes der Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A.G., Wesseling b. Köln, vollendete am 19. April das 70. Lebensjahr.

Walter Ostwald, Chemiker und Ingenieur, Heppenheim a. d. Bergstr., Sohn von Prof. Dr. Wilhelm Ostwald und Bruder des Gründers der Kolloid-Gesellschaft, Prof. Dr. Wolfgang Ostwald, bekannt durch zahlreiche Veröffentlichungen auf wissenschaftlich-technischem Gebiet, feierte am 20. Mai 1956 seinen 70. Geburtstag.

Dr. Erich Förster, Literatur- und Patentchemiker, Bad Meinberg/Lippe, von 1914 bis 1919 erster stellvertretender Redakteur des Chemischen Zentralblatts, seit 1922 im Patentfach tätig, u. a. fast 7 Jahre als Mitarbeiter Dr. Max Buchners, wurde am 31. Mai 70 Jahre alt.

Ernennungen und Berufungen

Prof. Dr. E. Asmus-Münster hat den Ruf auf das planm. Extraordinariat für Analyt. Chemie an der Techn. Universität Berlin-Charlottenburg als Nachfolger von Prof. Dr. K. F. Jahr angenommen.

Prof. Dr. E. Cordes-Bonn, bisher o. Prof. z. Wv., hat den Lehrstuhl für Physikal. Chemie und Elektrochemie an der T. H. Braunschweig als Nachfolger von Prof. Suhrmann übernommen.

Dr. A. Henglein, planm. Assistent am Inst. für physikalische Chemie und Kolloidchemie an der Universität Köln, wurde zum Dozenten ernannt.

Prof. Dr. W. Jost-Göttingen wurde zum ordentlichen Mitglied in die Akademie der Wissenschaften in Göttingen gewählt.

Prof. Dr. E. Klenk, Physiolog.-chemisches Inst. der Univ. Köln, erhielt einen Ruf auf das Ordinariat für Physiologische Chemie an der Univ. Tübingen als Nachfolger von Prof. Butenandt.

Prof. Dr. G. Schiemann, Direktor des Inst. für techn. Chemie d. Universität Istanbul, hat einen Ruf auf den ordentl. Lehrstuhl für techn. Chemie an der T. H. Hannover als Nachfolger von Prof. Patat angenommen.

Prof. Dr. G. Wittig-Tübingen hat einen Ruf als Nachfolger von Prof. Freudenberg auf den ordentl. Lehrstuhl für Chemie an der Univ. Heidelberg erhalten.

Verschiedenes

Dr. Hellmuth Fischer, Honorarprofessor an der T. H. Karlsruhe, Direktor des Werkstoff-Haupt-Laboratoriums der Siemens & Halske-A.G., wurde von der Electrochemical Society eingeladen, um auf der diesjährigen Herbsttagung der Gesellschaft in Cleveland (USA) einen einführenden Vortrag zu halten.

Auf der 129. Nationalen Tagung der American Chemical Society am 8. April 1956 in Dallas (Tex.) wurde u. a. der Kendall-Preis für Kolloidchemie verliehen an V. K. La Mare, Professor für Chemie an der Columbia-Universität New York.

Ernst Schmidt, Dr.-Ing. Dr. rer. nat. E. h., o.Prof. für Theoretische Maschinenlehre an der T. H. München, wurde zum Vorsitzenden des Wissenschaftl. Beirats der Forschungsgesellschaft Verfahrenstechnik e. V. gewählt.

Prof. Dr. O. Westphal, wiss. Leiter des Forschungsinstituts der Dr. Wander A.G., Säckingen/Rh., und apl. ao. Prof. für organ. Chemie und Biochemie an der Univ. Freiburg/Br., wurde zur Sir Alexander-Fleming Lecture nach London eingeladen.

Verstorben

Am 10. Februar dieses Jahres starb im Alter von 59 Jahren unser Mitglied Dr. **Ernst A. Hauser.** Seit mehr als 20 Jahren war Hauser als Professor für Kolloidchemie am Massachusetts Institute of Technology tätig. Die Kolloid-Gesellschaft betrauert den Verlust aufrichtig, da der Verstorbene über Jahrzehnte hinweg stets in engster Beziehung zu ihr stand. E. A. Hauser, der aus Wien stammt, war bereits in Deutschland auf dem Gebiet der Kolloidchemie tätig, stand in engem Kontakt zu Herbert Freundlich und Wolfgang Ostwald und ist bekannt geworden als Autor zahlreicher Bücher auf dem Gebiet der Kolloidwissenschaft. Wir verdanken ihm eine große Zahl wissenschaftlicher Publikationen.

Am 21. März verschied im 89. Lebensjahr **Harold Picton.** Harold Picton gehört zu den Klassikern der Kolloidchemie. Er ist besonders bekannt geworden durch seine seinerzeitigen gemeinsamen Veröffentlichungen mit E. Linder über den Zustand verschiedenartig hergestellter Arsensulfidsole. Er studierte nicht nur die optischen und elektrischen Eigenschaften dieser Sole, sondern seine Ergebnisse über das Koagulationsverhalten trugen bei zur Aufstellung des Schulze-Hardyschen Gesetzes. Harold Picton zeigte während seines gesamten Lebens eine große Liebe für Deutschland und setzte sich seit 1914 bis 1948 stets für ein besseres Verständnis zwischen dem britischen und deutschen Volk ein. Sein im Jahre 1939 erschienenes Werk "Early German Art and its Origins" legt Zeugnis ab von dieser Zuneigung.

Die Kolloid-Gesellschaft betrauert auf Tiefste einen der ihren!

Prof. Dr. W. Wittstadt, Leiter des Inst. für Kolloidchemie der T. H. Dresden, am 25. Januar im Alter von 48 Jahren.

Dr. K.-G. Stern, Prof. für Biochemie am Polytechnic Institute of Brooklyn, ehem. in Berlin tätig, bek. durch seine biochem. Arbeiten vor allem auf dem Gebiet der Nukleinsäuren, am 3. Febr. 1956 im Alter von 51 Jahren auf einer Europareise in London.

Exz. F. Schmidt-Ott, Staatsminister a. D., Dr.jur., Dr. med. h. c., Dr.-Ing. E. h., Dr. der Staatswissenschaft h. c., Berlin-Steglitz, ehemals Preuß. Kultusminister, Gründer und ehem. Präsident der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, am 28. April 1956 im 96. Lebensjahre.

Prof. Dr. W. Kossel, Direktor des Physikal. Inst. der Univ. Tübingen, Inhaber der Max-Planck-Medaille, Ehrenmitglied des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften, der DChG und der Deutschen Mineralog. Gesellschaft, am 22. Mai im Alter von 68 Jahren.

Dr. Andreas von Antropoff, o. Prof. emer. an der Universität Bonn, am 2. Juni 1956 im Alter von 77 Jahren.

Termine

3.–8. September
Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften: Tagung. Ort: München

5.–13. September
Gesellschaft für Angewandte Mathematik und Mechanik:
Internationaler Mechanik-Kongreß. Ort: Brüssel

9.–12. September
American Institute of Chemical Engineers. Ort: Pittsburgh/USA

9. –16. September
Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée: Internationaler Kongreß für Analytische Chemie. Ort: Lissabon

17.–22. September
V. Internationaler Keramischer Kongreß in Österreich: Eröffnung in Salzburg

17.–20. September
Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie: Europäischer Kongreß für Elektronenmikroskopie Ort: Stockholm

20.–21. September
The Physical Chemistry of Processes at High Pressures Ort: Glasgow/Schottland

20.–28. September
Gesellschaft Deutscher Chemiker:
Festsitzung und Vortragstagung. Ort: Hamburg

23.–26. September
American Oil Chemists' Society:
Meeting. Ort: Chicago/Ill.

23.–27. September
Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte: 99. Naturforscherversammlung. Ort: Hamburg

Neue Mitglieder

Chemische Fabrik Budenheim, Aktiengesellschaft, Mainz/Rh., Diether-von-Isenburg-Str. 9–11

Dr. Werner Bartusch, Institut für Lebensmitteltechnologie und Verpackung e. V., München 54, Schragenhofstr. 35.

Dr. Georg Eckert, München 9, Alpenplatz 4.

Dr. Karl Theodor Götz, Düsseldorf, Stromstr. 4–6.

Prof. Dr.-Ing. L. Knop, Ljubljana/Jugoslawien, Jamova 46 (Naturwissenschaftlich-mathematische Fakultät der Universität Ljubljana).

Dr. H. Miedel, Bad Homburg, Quellenweg 1.

Dipl.-Chemiker Rudolf Ortner, Wuppertal-Elberfeld, Augustastr. 140.

Dr. Michael M. Samygin, Bogor/Indonesien, Jajasan Penjelidikan dan Pemakaian Karet (ex INIRO).

Süddeutsche Zellwolle A.-G. Kelheim/Donau.

Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Straße 7

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskript von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint in Heften oder Doppelheften zu 4 bzw. 8 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 77 50 36 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

ED IN STACKS

Soeben erschien:

Einführung in die Mikrowellenphysik

Von Prof. Dr. **G. Klages**
Physikalisches Univ.-Institut Mainz
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 64)

XI, 279 Seiten mit 135 Abbildungen. 1956.
Brosch. DM 29,—, Ganzleinen DM 31,—

Aus dem Inhalt:

I. Leitungswellen

Stromstärke und Spannung auf homogenen Leitungen – Fortpflanzungskonstante, Wellenwiderstand, Widerstand längs der Leitung – Das Schmidtsche Kreisdiagramm – Leitungsanpassung – Leitungsvierpole – Transformatorsatz – Gedämpfte homogene Leitung – Breitbandanpassung und Exponentialleitung – Spezielle Leitungsausführungen – Reflexionsfreier Leitungsabschluß

II. Hohlrohrwellen

Quasioptische Einführung – Rechteckhohlrohre – Hohlrohre mit kreisförmigem Querschnitt – Dämpfung der Hohlrohrwellen – Höhere Wellentypen der konzentrischen Leitung – Dielektrische Wellenleiter – Feldwellenwiderstand von Planwellen – Hohlrohre als Leitungen – Polarisation von Hohlrohrwellen

III. Resonanzkreise

Eigenschwingungen und Feldverteilung – Dämpfung von Topfkreisen – Topfkreise mit dielektrischer Füllung – Die Resonanzkurve – Quasioptische Betrachtungen zum Resonanzverhalten von Topfkreisen – Resonanzkreise als Schaltungselemente – Resonanzverfahren für Impedanzmessungen – Anpassung eines Generators an eine Leitung

IV. Erzeugung und Nachweis

Funkensender – Trioden – Reflexklystron – Wanderfeldröhren – Die Bremsfeldmethode zur Schwingungserzeugung – Magnetron – Thermische Nachweismethoden – Kristalldetektoren – Frequenzvervielfachung – Inkohärente Strahlung und Rauschen

V. Meßgeräte und -methoden

Reflexionsfreie Bauelemente für Wellenleiter – Bewegliche Kontakte – Ausmessung von stehenden Wellen – Mikrowellenbrücken – Richtkoppler – Widerstandstransformatoren – Phasenschieber und Dämpfer – Wellenmesser – Frequenzmessungen – Messung der Dielektrizitätskonstanten

VI. Mikrowellenstrahler

Strahlungsdiagramm und Beugung – Trichter – Spiegel – Linsen – Dielektrische Strahler – Schlitze

Literatur – Sachregister

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT